



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH  
DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN - E.V.

Institut für Physikalische Chemie

Bestimmung der spezifischen  $\alpha$ -Aktivität  
des U-233 mit Hilfe einer  
Flüssig-Szintillationszählmethode

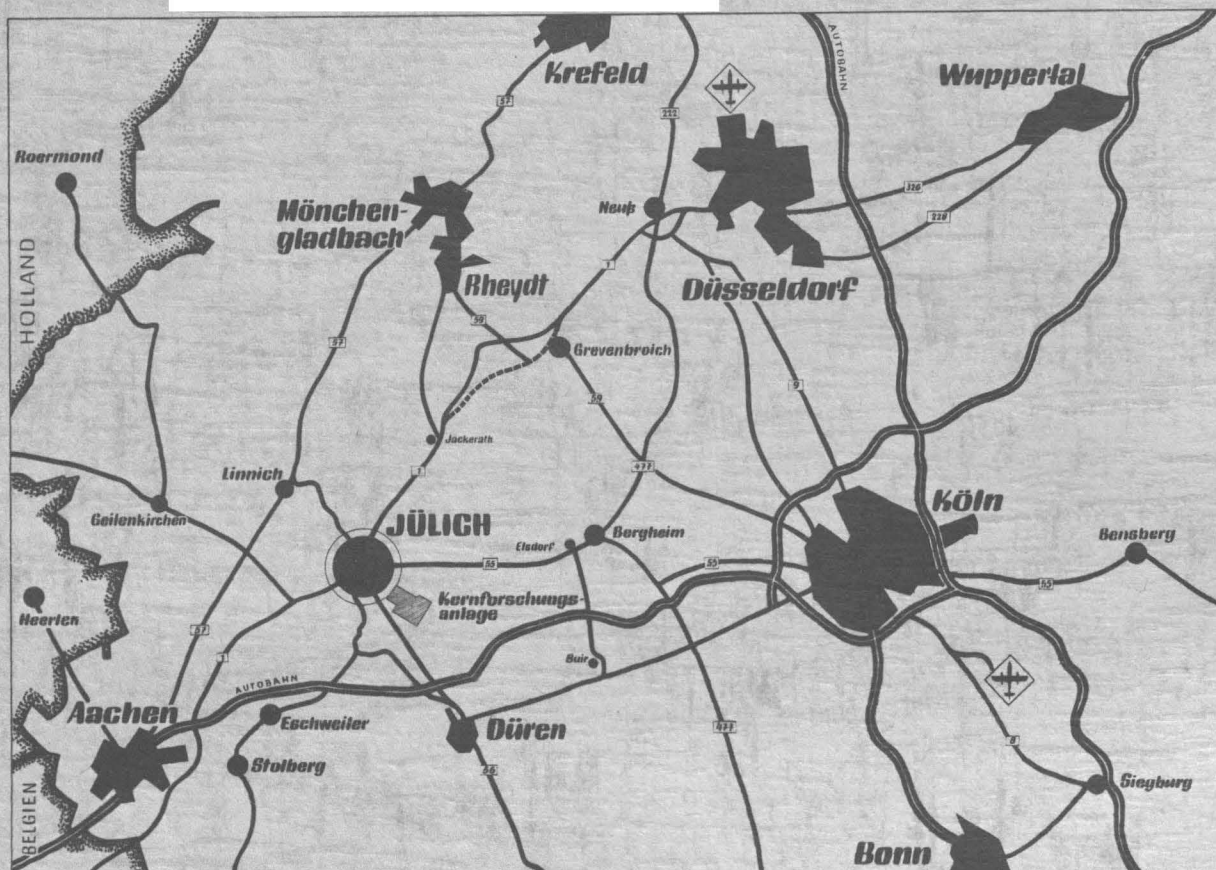
von

H. R. Ihle, E. Langenscheidt und A. P. Murrenhoff

JÜL - 491 - PC

Juni 1967

Als Manuskript gedruckt



**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr.491**

Institut für Physikalische Chemie Jül – 491 – PC

Dok.: Uranium Isotopes U-233 - Alpha Activity Determination  
Liquid Scintillation Method

DK: 621.039.543.4 : 539.164 : 621.039.562  
539.1.074.3

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Bestimmung der spezifischen  $\alpha$ -Aktivität  
des U-233 mit Hilfe einer  
Flüssig-Szintillationszählmethode

von

H. R. Ihle, E. Langenscheidt und A. P. Murrenhoff

## Kurzfassung

=====

Mit Hilfe einer verbesserten Flüssig-Szintillationszählmethode wurde die spezifische  $\alpha$ -Aktivität des U-233 zu  $21.014 \pm 42$  Zerfälle  $\cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  bestimmt. Dieser Wert entspricht einer Halbwertszeit von  $162.100 \pm 320$  Jahren.

Für die Feinreinigung des verwendeten U-233 Präparats wurde eine Extraktionsmethode benutzt, die auf einfache Weise eine große Anzahl an Verunreinigungselementen aus Uran abzutrennen gestattet.

## Abstract

=====

By use of an improved liquid scintillation counting method the specific  $\alpha$ -activity of U-233 has been determined to be  $21,014 \pm 42$  disintegrations  $\cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ , which corresponds to a half life of  $162,100 \pm 320$  years.

The final purification of the U-233 source used in this work was carried out by a solvent extraction method, which allows the separation of a great number of impurity elements from uranium by a simple procedure.

# Inhaltsverzeichnis

## =====

	Seite
I. Einleitung	2
II. Formeln zur Berechnung der spezifischen $\alpha$ -Aktivität und deren Fehlerbreite aus Meßdaten	4
III. Experimentelle Durchführung der Bestimmung	8
1. Chemische Reinigung des U-233 Präparats	8
a.) Allgemeines	8
b.) Die radioaktiven Tochterelemente des U-232 und des U-233	8
c.) Abschätzung eines Maximalwerts für den Restgehalt des U-233 Präparats an Spalt- produkten	10
d.) Reinigungsverfahren	14
2. $U_3O_8$ als Wägeform für das Element Uran	16
3. Herstellung der U-233 Stammlösungen, Abmessung und Zählung der Aliquots	17
4. Isotopenhäufigkeitsanalyse	20
a.) Massenspektrometrische Analyse	20
b.) $\alpha$ -Impulshöhenanalyse	20
IV. Korrekturen für die $\alpha$ -Aktivität des U-234	22
V. Resultate	22
VI. Zusammenfassung	25
Literaturverzeichnis	26
Tabellen	28
Abbildungen	39
Anhang 1	
Reinigung der U-233 Proben	51
Anhang 2	
Berechnung der theoretischen Trennwirkung einer Extraktionsreinigung	52
Anhang 3	
Experimentelle Verifizierung des analytischen Faktors zur Berechnung des Gewichtsanteils von Uran in $U_3O_8$	55

## I. Einleitung

=====

Für die Bestimmung der spezifischen Aktivität  $\alpha$ -aktiver Nuklide hat die in neuerer Zeit verbesserte Flüssigszintillationszählmethode eine Reihe von Vorzügen, die in den zum Thema  $\alpha$ -Absolutzählung in den Jahren 1965 und 1966 von H.Ihle, M.Karayannis und A.Murrenhoff veröffentlichten Berichten [1 bis 4] ausführlich beschrieben worden sind.

Die hier vorliegende Neubestimmung der spezifischen  $\alpha$ -Aktivität des U-233 demonstriert - wie eine entsprechende Bestimmung der spezifischen  $\alpha$ -Aktivität des Pu-239 [2] - die mit der Flüssigszintillationszählmethode erreichbare Präzision und ist gleichzeitig ein Beitrag zur Verbesserung der Zuverlässigkeit der Kenntnis der Kerndaten dieses als Kernbrennstoff und als Markierungsisotop für das Element Uran wichtigen Nuklids.

Die Halbwertszeit des  $\alpha$ -Zerfalls von U-233 wurde zuerst von Seaborg, Gofman und Stoughton zu  $1,2 \times 10^5$  Jahren angegeben [5]. Da zur damaligen Zeit nur sehr geringe Mengen U-233 zur Verfügung standen, mußte seine spezifische Aktivität über das Einwachsen des  $\alpha$ -Strahlers U-233 beim Zerfall des Pa-233 ermittelt werden. Die so erhaltene Halbwertszeit war wegen der Unsicherheit der erforderlichen Korrekturen mit einem erheblichen Fehler behaftet.

Eine Neubestimmung der spezifischen  $\alpha$ -Aktivität des U-233 erfolgte in einer Arbeit von E.K.Hyde [6] (1946). Aus dieser Arbeit ergab sich ein Wert für die Halbwertszeit des U-233 von  $(1,62 \pm 0,01) \times 10^5$  Jahren. Für die Zählung wurde eine  $2\pi$ -Ionisationskammer benutzt.

In der Veröffentlichung von D.S.Popplewell [7] (1961) wird die Halbwertszeit des U-233 mit  $(1,615 \pm 0,009) \times 10^5$  Jahren angegeben. Die Aktivität des U-233 wurde mit einem Zähler niedriger Geometrie gemessen. Die Unsicherheit in der Kenntnis des Geometriefaktors betrug 0,53 % nach Angabe des Autors.

In der Arbeit von Ya.P.Dokuchaev und I.S.Osipov [8] (1962) wurde zur Absolutzählung eine Ionisationskammer mit niedriger Geometrie benutzt. Es ergab sich eine Halbwertszeit des U-233 von  $(1,626 \pm 0,008) \times 10^5$  Jahren.

In den uns zur Verfügung stehenden Veröffentlichungen sind keine Fehlerrechnungen enthalten. Die Genauigkeit wird bei älteren Arbeiten wahrscheinlich durch den systematischen Fehler bei der Bestimmung der Zählrohrbeute begrenzt, er liegt vermutlich in der Größenordnung von 0,5 bis 1 % (siehe auch [9]). Durch vergleichende Untersuchungen über Methoden zur Absolutzählung von  $\alpha$ -Strahlern [10; 1] ist in neuerer Zeit verifiziert worden, daß dieser systematische Fehler für die Flüssigszintillationszählmethode auf etwa 0,1 % herabgesetzt werden kann.



## II. Formeln zur Berechnung der spezifischen $\alpha$ -Aktivität und ===== deren Fehlerbreite aus Meßdaten. =====

Bei der Bestimmung der spezifischen  $\alpha$ -Aktivität des U-233 geht man von der Messung der Gesamtaktivität genau gewogener Proben einer Wägeform für U-233 - im vorliegenden Fall  $U_3O_8$  - aus. Die gemessene Gesamtaktivität der Einzelprobe ist für Fremdaktivitäten, das gemessene Gesamtgewicht der Einzelprobe ist für Gewichtsanteile von Fremdstoffen zu korrigieren.

Auf Grund des Herstellungsprozesses (siehe Tabelle 1) enthält das verwendete U-233 Präparat Anteile an U-232, U-234, U-235, U-236 und U-238.

$$A = \sum a_i = a_{U-232} + a_{U-233} + a_{U-234} + a_{U-235} + a_{U-236} + a_{U-238}$$

A = Gesamtaktivität der Meßprobe, korrigiert für alle Zählverluste

$a_i$  = Aktivitäten der Einzelnuklide

Die Aktivitätsanteile von U-235, U-236 und U-238 können in Berücksichtigung des geringen Gewichtsanteils und der geringen spezifischen Aktivität dieser Nuklide vernachlässigt werden (siehe Abschnitt III.4.a.). Wie in einem folgenden Kapitel nachgewiesen wird, ist die Aktivität nicht-isotoper radioaktiver Verunreinigungen vernachlässigbar, wenn die angegebene chemische Reinigung des U-233 Materials durchgeführt worden ist.

$$G = g_{U-233} + g_{U-234} + g_{U-235} + g_{U-236} + g_{U-238}$$

G = Gesamtgewicht des Elements Uran in der Meßprobe

$g_i$  = Einzelgewichte der Uran-Isotope in der Meßprobe

Wie später ausgeführt wird, kann das Gewicht nicht-isotoper Verunreinigungen in der Meßprobe nach Durchführung der Reinigung des U-233 Materials vernachlässigt werden. Der Gewichtsanteil des U-232 ist in Berücksichtigung des geringen Aktivitätsanteils und der hohen spezifischen Aktivität dieses Nuklids zu vernachlässigen.



Aus der  $\alpha$ -Pulshöhenanalyse der gereinigten Meßprobe läßt sich das Aktivitätsverhältnis  $a_{U-232}/a_{U-233}$  bestimmen. Aus der massenspektrometrischen Isotopenanalyse ergeben sich die Gewichtsanteile der Probe ( $\equiv \gamma_i$ ) für die Nuklide U-233, U-234, U-235, U-236, U-238 sowie indirekt der Aktivitätsanteil  $a_{U-234} = \alpha_{U-234} \cdot G \cdot \gamma_{U-234}$ . Die spezifische Aktivität  $\alpha_{U-234}$  ist der Literatur zu entnehmen.

$$g_i = \gamma_i \cdot G$$

$$a_i = \alpha_i \cdot \gamma_i \cdot G$$

$$\alpha_i = \text{spezifische Aktivität des Einzelnuklids}$$

$$\gamma_i = \text{Gewichtsanteil des Einzelnuklids}$$

$$A = a_{U-232} + a_{U-233} + a_{U-234}$$

$$= \left( \frac{a_{U-232}}{a_{U-233}} + 1 \right) \alpha_{U-233} \cdot \gamma_{U-233} \cdot G + \alpha_{U-234} \cdot \gamma_{U-234} \cdot G$$

$$\alpha_{U-233} = \frac{A}{G} \frac{1}{\gamma_{U-233} \left( \frac{a_{U-232}}{a_{U-233}} + 1 \right)} - \frac{\alpha_{U-234} \cdot \gamma_{U-234}}{\gamma_{U-233} \left( \frac{a_{U-232}}{a_{U-233}} + 1 \right)} \quad (1)$$

Der relative Fehler in der Bestimmung der spezifischen  $\alpha$ -Aktivität des U-233 kann in der folgenden Weise aus den Fehlern der Meßdaten berechnet werden:

$$\text{Mit} \quad \alpha_{U-233} \equiv \tau; \quad \alpha_{U-234} = \phi$$

$$\gamma_{U-233} \equiv \eta; \quad \gamma_{U-234} \equiv \theta$$

$$\frac{a_{232}}{a_{233}} \equiv y$$

ergibt sich aus Formel (1):

$$\tau = \frac{A}{G} \frac{1}{\eta(y + 1)} - \frac{\phi \cdot \theta}{\eta(y + 1)}$$

Der Gesamtfehler  $d\tau$  ist gleich der Summe der partiellen Fehler der Variablen  $A, G, \eta, y, \phi, \theta$

$$d\tau = \frac{\delta\tau}{\delta A} dA + \frac{\delta\tau}{\delta G} dG + \frac{\delta\tau}{\delta \eta} \cdot d\eta + \dots$$

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{A}{\tau} \frac{\delta\tau}{\delta A} \frac{dA}{A} + \frac{G}{\tau} \frac{\delta\tau}{\delta G} \frac{dG}{G} + \frac{\eta}{\tau} \frac{\delta\tau}{\delta \eta} \frac{d\eta}{\eta} + \dots$$

Für die partiellen Fehler ergibt sich:

$$\frac{\delta\tau}{\delta A} = \frac{1}{G\eta(y+1)} ; \quad \frac{A}{\tau} \cdot \frac{\delta\tau}{\delta A} = \frac{A}{\tau G\eta(y+1)} \equiv B$$

$$\frac{\delta\tau}{\delta G} = \frac{-A}{G^2\eta(y+1)} ; \quad \frac{G}{\tau} \frac{\delta\tau}{\delta G} = \frac{-A}{\tau G\eta(y+1)} = -B$$

$$\frac{\delta\tau}{\delta \eta} = -\frac{\tau}{\eta} ; \quad \frac{\eta}{\tau} \frac{\delta\tau}{\delta \eta} = -1$$

$$\frac{\delta\tau}{\delta y} = -\frac{\tau}{y+1} ; \quad \frac{y}{\tau} \frac{\delta\tau}{\delta y} = \frac{-y}{y+1} \equiv C$$

$$\frac{\delta\tau}{\delta \phi} = -\frac{\theta}{\eta(y+1)} ; \quad \frac{\phi}{\tau} \frac{\delta\tau}{\delta \phi} = \frac{-\phi \cdot \theta}{\tau\eta(y+1)} \equiv D$$

$$\frac{\delta\tau}{\delta \theta} = -\frac{\phi}{\eta(y+1)} ; \quad \frac{\theta}{\tau} \frac{\delta\tau}{\delta \theta} = \frac{-\theta \cdot \phi}{\tau\eta(y+1)} = D$$

Für den relativen Größtfehler  $(d\alpha_{U-233})/\alpha_{U-233}$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_{U-233}}{\alpha_{U-233}} = & \left| B \cdot \frac{dA}{A} \right| + \left| B \frac{dG}{G} \right| + \left| C \cdot \frac{d(a_{U-232}/a_{U-233})}{a_{U-232}/a_{U-233}} \right| + \\ & + \left| \frac{d\gamma_{U-233}}{\gamma_{U-233}} \right| + \left| D \frac{d\alpha_{U-234}}{\alpha_{U-234}} \right| + \left| D \frac{d\gamma_{U-234}}{\gamma_{U-234}} \right| \end{aligned} \quad (2)$$

Die Größen  $B, C$  und  $D$  sind durch die folgenden Gleichungen definiert:

$$B \equiv \frac{A}{A - G \cdot \alpha_{U-234} \cdot \gamma_{U-234}} \quad (3)$$

$$C \equiv \frac{a_{U-232}/a_{U-233}}{(a_{U-232}/a_{U-233}) + 1} \quad (4)$$

$$D \equiv - \frac{G \cdot \alpha_{U-234} \cdot \gamma_{U-234}}{A - G \cdot \alpha_{U-234} \cdot \gamma_{U-234}} \quad (5)$$

### III. Experimentelle Durchführung der Bestimmung =====

#### 1.) Chemische Reinigung des U-233 Präparats

a.) Allgemeines: U-233 wird industriell aus dem Produkt der in Tabelle 1 aufgeführten Kernreaktionen mit Hilfe des sogenannten "Thorex"-Extraktionsverfahrens isoliert. Das in dieser Arbeit verwendete Präparat stammt aus dem Oak Ridge National Laboratory, man kann daher eine Typanalyse für dieses Präparat zu Grunde legen, die E.M.Shank [11] für das U-233 Produkt einer im ORNL betriebenen "Thorex"-Anlage angegeben hat: Typanalyse des U-233 Produkts des 2. Zyklus des "Thorex"-Prozesses: Al, 30ppm; Ca-Mg, zusammen 8000ppm; Fe, Cr, Ni, zusammen 600ppm; Th, 500ppm; andere, zusammen 200ppm. Zusätzlich muß man damit rechnen, daß wegen des Gehalts des vorliegenden Präparats an U-232 schon in relativ kurzer Zeit nach jeder chemischen Reinigung die radioaktiven Töchter des U-232 eingewachsen sind, deren Aktivität bei der Flüssig-Szintillationszählung von der Aktivität des U-233 nicht diskriminiert werden kann. Ferner ist eine Prüfung des U-233 Präparats auf die Anwesenheit aus dem Herstellungsprozess stammender restlicher Spaltproduktaktivitäten wünschenswert.

#### 1.b.) Die radioaktiven Tochterelemente der Isotope U-232 und U-233

Das Einwachsen der Aktivität radioaktiver Tochtersubstanzen einer radioaktiven Muttersubstanz nach vollständiger Abtrennung der Töchter wird durch die Gleichung (6) beschrieben. Die Formelzeichen in dieser Gleichung bedeuten:

$A_0$  = Aktivität der Ausgangssubstanz der Zerfallsreihe (Muttersubstanz) zum Zeitpunkt 0

$t$  = Zeit, die seit der letzten vollständigen Reinigung der Muttersubstanz von vorhandenen Tochteraktivitäten vergangen ist.

$A_i$  = Aktivität der i-ten Substanz der Zerfallsreihe zum Zeitpunkt  $t$

$(T_{1/2})_i$  = Halbwertszeit der i-ten Substanz der Zerfallsreihe

$\lambda_i$  = Zerfallskonstante der i-ten Substanz der Zerfallsreihe

$$\frac{A_n}{A_1^0} = \lambda_2 \lambda_3 \dots \left[ \frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_2)} + \dots \right]$$

(Gleichung 6)

Die radioaktiven Folgeprodukte des U-233 (siehe Tabelle 2) tragen nach ihrer Abtrennung erst nach 1 Jahr etwa 0,1 % zur Gesamtaktivität bei. Die Tochterelemente des U-232 (siehe Tabelle 3) wachsen jedoch in relativ kurzer Zeit nach jeder Abtrennung wieder ein und verursachen dadurch eine Begrenzung der nach erfolgter Abtrennung für Messungen zur Verfügung stehenden Zeit, die im vorliegenden Fall beachtet werden muß. Die nach dem 3. Glied, dem Ra-224, in der Zerfallsreihe des U-232 folgenden Nuklide sind, verglichen mit den ersten 3 Nukliden der Reihe und verglichen mit der für die vorliegenden Messungen in Frage kommenden Meßzeit, sehr kurzlebig. Man kann daher die Berechnung der zur Verfügung stehenden Meßzeit dadurch vereinfachen, daß man eine sofortige Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen dem Ra-224 und den weiteren Folgeprodukten der Zerfallsreihe annimmt. Aus dieser Annahme ergibt sich, daß die Aktivität der Folgeprodukte des Ra-224 jeweils gleich der 6-fachen Aktivität des Ra-224 angesetzt werden kann. Aus der mit dieser Vereinfachung errechneten Kurve (Abb. 1) ergibt sich, daß die Aktivität aller Tochterelemente des U-232 bezogen auf die Gesamtaktivität des Präparats während der ersten 8 Tage nach der Abtrennung der Töchter kleiner als 0,1 % ist.

Die Überprüfung der ungereinigten und der gereinigten U-233 Proben auf die Anwesenheit von Töchtern des U-232 erfolgte durch  $\alpha$ -Pulshöhenanalyse in der in Abschnitt III.4.b. näher beschriebenen Weise. An Hand der Pulshöhenanalyse konnten folgende Nuklide in der ungereinigten Probe identifiziert werden: U-233 (4,82 MeV, 4,77 MeV); U-232 (5,32 MeV, 5,26 MeV); Th-228 (5,42 MeV, 534 MeV); Ra-224 (5,68 MeV, 5,44 MeV); Rn-220 (6,28 MeV); Po-216 (6,78 MeV); Bi-212 (6,09 MeV, 6,05 MeV); Po-212 (8,79 MeV). Aus dem gemessenen Aktivitätsverhältnis  $a_{\text{Th-228}}/a_{\text{U-232}} = 0,42$  folgt für den Abstand des Zeitpunkts der letzten Abtrennung der U-232 Töchter aus der Probe beim Aufbereitungsprozeß bis zum Zeitpunkt der vorliegenden Messung 450 Tage.

Die in Abb. 2 dargestellte  $\alpha$ -Pulshöhenverteilung zeigt, daß die Töchter des U-232 durch das in Abschnitt III.1.d. beschriebene Reinigungsverfahren bis auf eine vernachlässigbare Aktivität entfernt werden.

#### 1.c.) Abschätzung eines Maximalwerts für den Restgehalt des U-233-Präparats an Spaltprodukten

Da die Flüssig-Szintillationsmethode nur bei  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung niedriger Energie eine Diskriminierung gegen  $\alpha$ -Strahlung ermöglicht [12], ist es für die vorliegende Arbeit wichtig zu untersuchen, ob sich in der Meßprobe radioaktive Verunreinigungen befinden, die bei den Reinigungsprozessen als Restanteil der Spaltprodukte, welche bei der Herstellung des U-233 entstehen, zurückgeblieben sein könnten.

Man kann von einer Spezifikation ausgehen, die E.M.Shank [11] für das U-233 Produkt einer im ORNL betriebenen "Thorex"-Anlage angegeben hat. Nach der Abtrennung der Spaltprodukte sollen 300 g des abgetrennten U-233 als wäßrige Lösung mit einem Volumen von 1,5 l bei direkter Berührung des Gefäßes eine Dosisleistung von nicht mehr als 300 mr/Std an  $\gamma$ -Strahlung (und  $\beta$ -Strahlung einer Energie über 1 MeV) abgeben. Die Aktivität dieser Uran-Lösung an  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlern mit Zerfallsenergien über 0,1 MeV ist hervorgerufen durch die Aktivitäten der Töchter des U-232 und die Rest-Aktivitäten der Spaltprodukte. Um zu einer Abschätzung des möglichen Aktivitätsanteils der Spaltprodukte zu kommen, machen wir die - wie unten erläutert - sehr ungünstige Annahme, daß im U-233-Produkt nach der Abtrennung durch die "Thorex"-Anlage von der Aktivität der Spaltprodukte Elemente jeweils der 10-fache Betrag der im Gleichgewichtszustand vorhandenen Gesamt- $\gamma$ -Aktivität der Tochterelemente des U-232 zurückgeblieben sei. Aus dem Aktivitätsverhältnis  $a_{\text{U-232}}/a_{\text{U-233}}$  folgt für das vorliegende Präparat eine U-232 Aktivität von 0,22 mC pro Gramm Uran im Präparat und der gleiche Wert für die Gleichgewichtsaktivität jeder U-232 Tochter. Die Berücksichtigung der Zerfallsreihe des U-232 sowie der Zerfalls-schemata der einzelnen Nuklide ergibt eine Gesamt- $\gamma$ -Aktivität der Tochterelemente von etwa 0,5 mC pro Gramm Uran im Präparat.

Unter den oben angegebenen Annahmen über den Gehalt an Spaltproduktaktivitäten müßte das U-233 Präparat

- a.) unter den oben angegebenen Bedingungen der Spezifikationsprüfung mindestens eine Dosisleistung von über 10 r/Std abgegeben haben, also weit schlechter gereinigt sein, als man auf Grund der Spezifikation erwarten kann,
- b.) nach Abschluß der Reinigung nach dem "Thorex"-Prozeß müßte das U-233 Produkt (8,6 mC pro Gramm U-233) jedes der Spaltprodukte in größenordnungsmäßig der gleichen Aktivität (5 mC pro Gramm Uran in Präparat) enthalten haben. Von der letzten Annahme kann man mit genügender Sicherheit diejenigen Spaltprodukte ausschließen, welche mit einer Ausbeute von weniger als  $10^{-4}$  % beim Spaltprozeß entstehen.

Bei den Spaltprodukten, von denen angenommen wird, daß sie im Produkt der "Thorex"-Trennung mit etwa der gleichen Aktivität vorhanden gewesen seien wie das U-233, können die folgenden Bedingungen jeweils als hinreichend für den Ausschluß einer Anwesenheit störender Restaktivitäten im U-233 Meßpräparat gelten:

- a.) Eine Abreicherung um einen Faktor  $10^5$  durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte chemische Reinigung des U-233 Präparats oder den radioaktiven Zerfall während der seit Abschluß der "Thorex"-Trennung verstrichenen Zeit.
- b.) Ein ausreichend empfindlicher experimenteller Nachweis der Abwesenheit einer störenden Restaktivität des betreffenden Spaltprodukts im Meßpräparat.

In der Zeit zwischen der Abtrennung des U-233 Materials im ORNL und der Ausführung der vorliegenden Messung (450 Tage) sind alle die Spaltprodukte bis auf  $10^{-3}$  % der Ausgangsaktivität zerfallen, welche weniger als 27 Tage Halbwertszeit haben. In Tabelle 4 sind die Spaltprodukte des U-233 aufgeführt, die längere Halbwertszeiten als 27 Tage aufweisen. Von den aufgeführten Spaltprodukten können Nb-93 m und Sn-119 m ausgeschlossen werden, da deren Strahlung wegen ihrer geringen Energie bei der Flüssig-Szintillationszählung zusammen mit dem Rauschen diskriminiert werden kann.



Wie aus dem folgenden Abschnitt III.1.d. hervorgeht, werden alle dann noch als Störaktivitäten in Frage kommenden Spaltprodukte mit Ausnahme der Radionuklide des Zr, Cd, Sn und Sb allein schon durch die chemische Reinigungsoperation mit ausreichend hohem Trennfaktor entfernt. Das Verhalten des Te bei diesem Reinigungsverfahren ist nicht bekannt.

Cd-113m entsteht beim Prozeß der Kernspaltung in sehr niedriger Ausbeute ( $8 \times 10^{-4} \%$ ), es zerfällt innerhalb der oben angegebenen Zeit von 450 Tagen auf 0,1 % seiner Ausgangsaktivität; Cd-115m entsteht mit einer extrem niedrigen Spaltausbeute ( $5 \times 10^{-5} \%$ ). Cd wird beim chemischen Reinigungsprozeß um einen Faktor 100 abgereichert. Eine Störwirkung der beiden Cd-Nuklide kann aus diesen Gründen ausgeschlossen werden.

Die hier zu berücksichtigenden Spaltprodukt-nuklide des Te, Zr, Sn und Sb können aufgrund eines experimentellen Nachweises in der U-233 Meßprobe ausgeschlossen werden. Gegebenenfalls kann zusätzlich die Höhe der Ausbeute bei der Entstehung der Nuklide im Spaltprozeß sowie ihr Zerfall innerhalb der 450 Tage zur Beurteilung der maximal zu erwartenden Störaktivität herangezogen werden. Der Nachweis beruht darauf, daß im Pulshöhenbereich oberhalb der Hochenergieflanke des Flüssig-Szintillations- $\alpha$ -Peaks die von einem  $\alpha$ -Präparat ausgehende Zählrate so niedrig ist, daß man  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahler entsprechend hoher Energie mit hoher Empfindlichkeit nachweisen kann. Es lassen sich  $\beta$ -Teilchen mit einer Energie oberhalb 0,55 MeV, Compton-Elektronen im gleichen Energiebereich (entsprechend einer  $\gamma$ -Energie oberhalb 0,75 MeV) und koinzidierende  $\beta/\gamma$ -Zerfälle mit einer Summenenergie ( $E_{\beta} + E_{\text{Com}}$ )  $> 0,55$  MeV nachweisen. Die hier zu berücksichtigenden Spaltprodukt-nuklide der Elemente Te, Zr, Sn und Sb haben die folgenden Eigenschaften:

	Spaltausbeute [%]	% der Ausgangs- aktivität nach 450 Tg. Zerfall	Zerfallsenergien [MeV]
Te-125m	$4 \cdot 10^{-3}$	1%	
Te-127m/Te-127	$5 \cdot 10^{-2}$		Te-127: $E_{\beta} = 0,70$ (99%)
Te-129m/Te-129	0,34	$10^{-2} \%$	Te-129: $E_{\beta} \geq 0,99$ (86%)

Spaltausbeute [%]	% der Ausgangs- aktivität nach 450 Tg. Zerfall	Zerfallsenergien [MeV]
Zr-95	1%	$E_{\beta+Com} \cong 0,9$ (98%)
Sn-113	$10^{-3}\%$	$E_{\beta} = 1,42$ (98%)
Sb-125	$2 \cdot 10^{-2}\%$	$E_{\beta+Com} \cong 0,61$ (59%)

Neben Zr-95, Sn-123 und Sb-125 wäre auch die Aktivität von 14 anderen Spaltprodukten aus der Tabelle 4 im gleichen Pulshöhenbereich nachweisbar [2].

Von den Pulsen der Flüssig-Szintillations-Pulshöhenverteilung der gereinigten U-233 Meßprobe (Abb. 2) liegen  $10^{-2}$  % oberhalb der Hochenergieflanke des  $\alpha$ -Peaks. Nimmt man an, daß dieser Anteil ausschließlich von Spaltproduktaktivitäten herrührt und rechnet man zusätzlich damit, daß nur 10 % der Zählrate des gesamten Pulshöhenspektrums der hier in Frage kommenden Spaltproduktaktivitäten oberhalb des  $\alpha$ -Peaks erkennbar seien, ergibt sich, daß der von den Spaltprodukten herrührende Aktivitätsanteil bei den vorliegenden Messungen höchstens 0,1 % betragen könnte.

Die Pulshöhenverteilung der gereinigten U-233 Meßprobe (Abb. 2), welche für die Abschätzung des oberen Grenzwerts der Aktivitätsanteile an Spaltprodukten herangezogen worden ist, zeigt noch 2 Störphänomene, die mit der Elektronik zusammenhängen:

a.) Pulsaddition (Pulse pile up): Bei hoher Zählrate kann häufig der zeitliche Abstand von Zählereignissen kleiner als die Auflösungszeit der Registrierelektronik sein, sodaß zwei benachbarte Pulse zu einem Puls größerer Pulshöhe zusammengefaßt werden; durch Verringerung der Zählrate kann man feststellen, ob eine Erweiterung des Pulshöhenspektrums nach größeren Pulshöhen - wie im vorliegenden Falle - durch Pulsaddition entstanden ist.

b.) Verstärkersättigungsgrenze: Der Linearverstärker kann Eingangspulse mit einer Pulshöhe, welche eine gewisse obere Grenze übersteigen, nicht mehr mit dem im Linearitätsbereich konstanten Verstärkungsfaktor verstärken. Diese sehr hohen Eingangspulse kann man als Peak zusammengedrängt am oberen Ende

des Pulshöhenspektrums feststellen. Sie rühren vorwiegend von der hochenergetischen, durchdringenden Untergrundstrahlung her.

#### 1.d.) Reinigungsverfahren

Für die Reinigung des U-233 Materials wurde ein Extraktionsverfahren gewählt, bei dem das Uran aus 0,5n HCl mit einer 0,1 m Lösung von Tri-n-Oktylphosphinoxid (TOPO) in Cyclohexan extrahiert wird. Die Extraktion wurde mit einem Volumenverhältnis organische Phase/wässrige Phase = 1/2 durchgeführt. Nach der Extraktion wurde die organische Phase 3-mal unter Einstellung des gleichen Volumenverhältnisses mit 0,5n HCl gewaschen.

Nach diesen Reinigungsschritten wurde das U-233 in eine wässrige Phase zurückextrahiert. Zur Rückextraktion wurde die organische Phase mit Cyclohexan bis auf eine Konzentration von 0,01m an TOPO verdünnt und anschließend mit einer wässrigen Phase von  $10^{-3}$ n HCl equilibriert. Das Volumenverhältnis organische Phase/wässrige Phase war 1/5 (Detailbeschreibung der Arbeitsvorgänge im Anhang 1).

Eine überschlägige Berechnung der für dieses Extraktionsverfahren zu erwartenden Reinigungswirkung kann an Hand der Formeln und Tabellen in Anhang 2 unter Benutzung der Verteilungskoeffizienten vorgenommen werden, die J.C.White und W.J.Ross [13] für das verwendete Extraktionssystem und die hier zu berücksichtigenden Elemente angegeben haben; bei Elementen, für die White und Ross nur qualitative Angaben gemacht haben, können die Werte durch Verteilungskoeffizienten ergänzt werden, die T.Ishimori u.a. [14] für ein sehr ähnliches Extraktionssystem - HCl/(0,13m TOPO in Toluol) - angegeben haben. Diese Verteilungskoeffizienten sind für die 3 Gruppen der vorhandenen bzw. möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen des Ausgangsmaterials, die inaktiven Verunreinigungen, die Töchter des U-233 und die Spaltprodukte, in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Bei den Töchtern des U-232 ist es lediglich erforderlich die Nuklide Th-228, Ra-224 und Pb-212 zu berücksichtigen, da die restlichen Radionuklide dieser Zerfallsreihe so kurzlebig sind,

daß ihre Aktivität spätestens 6 Stunden nach Abtrennung der Muttersubstanz auf ein vernachlässigbares Maß abgeklungen ist.

Die im Anhang 2 angegebenen Dekontaminationsfaktoren entsprechen der viermaligen Einstellung des Verteilungsgleichgewichts beim Extraktions-Vorgang. Diese Dekontaminationsfaktoren können bei der Rückextraktion maximal um einen Faktor 1,2 verschlechtert werden, der sich unter den folgenden ungünstigen Annahmen ergibt:

1. Bei der Rückextraktion werden sämtliche nach der Reinigung noch in der organischen Phase verbliebenen Verunreinigungen vollständig in die wäßrige Phase überführt.
2. Der Verteilungskoeffizient für Uran wird für die Rückextraktion durch 10-fache Verdünnung der organischen Phase wegen der quadratischen Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der  $TOPO$  Konzentration um einen Faktor 100 auf  $D_U\text{-Rückextraktion} = 1$  herabgesetzt, was die Uranausbeute einer einmaligen Durchführung des oben beschriebenen Rückextraktionsvorgangs auf 83 % beschränken würde.

Zusätzlich könnte man wegen der bei der Rückextraktion wesentlich niedrigeren  $HCl$ -Konzentration der wäßrigen Phase einen weiteren Faktor für die Herabsetzung des  $U$ -Verteilungskoeffizienten einsetzen. Aufgrund der von White und Ross [13] angegebenen Kurve für die Abhängigkeit des  $U$ -Verteilungskoeffizienten von der  $HCl$ -Konzentration im vorliegenden System könnte dieser zusätzliche Faktor in der Größenordnung von 10 liegen.

Als Ergebnis der Überschlagsrechnung kann man zusammenfassen, daß nur von solchen Verunreinigungen ein störender Anteil im gereinigten Präparat verbleiben könnte, deren Verteilungskoeffizient größer als 1 ist. Bei den im vorliegenden Falle zu berücksichtigenden Verunreinigungen könnten daher mit dem verwendeten Reinigungsverfahren lediglich die Spaltprodukt-Elemente  $Te$  (?),  $Nb$ ,  $Zr$ ,  $Cd$ ,  $Sn$  und  $Sb$  nicht oder nicht weitgehend genug abgetrennt werden. Die Anwesenheit störender Aktivität dieser Elemente kann - wie aus Abschnitt III.1.c. hervorgeht - durch andere Gründe oder durch experimentellen Nachweis ausgeschlossen werden.

## 2.) $\text{U}_3\text{O}_8$ als Wägeform für das Element Uran

Für die Bestimmung der spezifischen Aktivität eines Uranisotops ist ein Präparat erforderlich, aus dessen Gewicht mit ausreichender Genauigkeit sein Gehalt an Uran berechnet werden kann. Das Oxid  $\text{U}_3\text{O}_8$  wird in der quantitativen chemischen Analyse seit langem als Wägeform für das Element Uran benutzt und wegen der relativ einfachen Herstellungsweise auch in der vorliegenden Untersuchung verwendet.

Im vorliegenden Falle wird  $\text{U}_3\text{O}_8$  durch Glühen von Urannitrat hergestellt. Über die für die Bildung von  $\text{U}_3\text{O}_8$  einzuhaltenden Glühtemperaturen finden sich in der Literatur die folgenden Informationen:

Einer Arbeit von M.H.Rand [15] ist das Phasendiagramm über die Existenzbereiche der verschiedenen Uranoxide in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abbildung 4) entnommen.

In der Veröffentlichung NBL-170 [16] ist eine Arbeit von E.C.Payne enthalten, in der durch Röntgen-Untersuchung der Uranoxide sowie durch gravimetrische Analysen Bedingungen für die Herstellung von Uranoxiden konstanter Zusammensetzung festgelegt worden sind. Die Beugungsversuche ergaben, daß in dem Temperaturbereich von 750 bis 930°C kein Phasenwechsel stattfindet. Zwischen 750 und 850°C wurde Gewichtskonstanz des  $\text{U}_3\text{O}_8$  gefunden (Abb. 5). Aus Tabelle 6, die der gleichen Arbeit entnommen ist, geht hervor, daß der Gewichtsverlust des  $\text{U}_3\text{O}_8$  durch Abgabe von Sauerstoff auch bei einer Glühbehandlung von einigen Stunden im Temperaturbereich von 750 - 850°C für die vorliegende Untersuchung vernachlässigbar ist.

Von H.R.Hoekstra und S.Siegel [17] wird angegeben, daß die Umwandlung des  $\text{UO}_3$  zu  $\text{U}_3\text{O}_8$  irreversibel bei einer Temperatur über 750°C erfolgt.

Entsprechend den der Literatur entnommenen Informationen wurde das trockene Urannitrat zur Überführung in die Wägeform  $\text{U}_3\text{O}_8$  innerhalb von etwa 30 Minuten schrittweise bis auf rund 850°C erhitzt und das entstandene Oxid bei dieser Temperatur etwa 20 Minuten lang geglüht. Die langsame Steigerung der Temperatur vermeidet eine Verstäubung von Uranmaterial bei der Austreibung

des Kristallwassers und der durch die thermische Zersetzung des Urannitrats hervorgerufenen Gasentwicklung. Die Gewichtskonstanz des  $U_3O_8$  wurde durch Wiederholung des Glühvorgangs überprüft.

In einer experimentellen Voruntersuchung (Detailbeschreibung siehe Anhang 3) konnte verifiziert werden, daß sich innerhalb einer kleineren Fehlerbreite als  $\pm 0,1\%$ , unter den eingehaltenen Bedingungen  $U_3O_8$  stöchiometrischer Zusammensetzung bildet. Daraus ergibt sich, daß für die Umrechnung des Gewichts der  $(U-233)_3O_8$ -Meßprobe auf den Gewichtsanteil an Uran der analytische Faktor  $f' = 0,84559$  benutzt werden kann. Bei der Berechnung dieses Faktors sind die in der Probe vorliegenden Isotopenhäufigkeitsverhältnisse durch Verwendung eines aus der Massenspektrometeranalyse berechneten mittleren U-Atomgewichts dieser Probe von 233,61 (Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,000) berücksichtigt worden.

### 3.) Herstellung der U-233-Stammlösung, Abmessung und Zählung der Aliquots

Das Produkt des Reinigungsarbeitgangs war eine salzsaure U-233-Lösung. Diese Lösung wurde eingedampft, das Chlorid durch mehrfaches Abrauchen mit  $HNO_3$  zu Nitrat umgesetzt und das Nitrat in einem kleinen, gewogenen Platintiegel zu  $U_3O_8$  verglüht (siehe auch Abschnitt III.2. und Anhang 3). Der Tiegel mit dem  $U_3O_8$  wurde ausgewogen und in eine gewogene Quarzflasche eingebracht. Anschließend wurde das  $U_3O_8$  mit wenig konzentrierter  $HNO_3$  aufgelöst, die Lösung mit 2n  $HNO_3$  auf etwa 70ml aufgefüllt und die Lösung in der Quarzflasche ebenfalls ausgewogen. Nach der Wägung wurde die Lösung homogenisiert. Nach dem oben skizzierten Verfahren (Detailbeschreibung in Anhang 4) wurden unabhängig voneinander zwei Stammlösungen für die Entnahme der Zählproben hergestellt.

Stammlösung I enthielt  $0,10335 \mu g U / (mg \text{ Lösung I})$ .

Stammlösung II enthielt  $0,15760 \mu g U / (mg \text{ Lösung II})$ .

Es wurden zwei Serien von Zählproben gemessen, die jeweils aus Stammlösung I beziehungsweise aus Stammlösung II entnommen waren.

In genau gewogene Szintillationsflaschen wurden jeweils 15 - 30  $\mu$ l der Stammlösung einpipettiert. Die Szintillationsflaschen und die Stammlösungsflasche wurden möglichst schnell verschlossen um Gewichtsverluste durch Verdampfen des Lösungsmittels zu vermeiden. Als Szintillationsflaschen dienten zylindrische Fläschchen ohne Hals (Pyrex-Glas). Höhe und Durchmesser betrugen 30 mm. Der Flaschenboden war eben, aber nicht geschliffen. Der Durchmesser der oberen Öffnung betrug 9 mm, die Öffnung wurde mittels eines dichtschießenden Teflon-Stopfens verschlossen. Die Flaschen mit den einpipettierten Aliquots der Lösungen wurden auf der Mikrowaage ausgewogen, dann wurden die Aliquots bis auf ca. 10  $\mu$ l in der Flasche eingedampft. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Zählrate des Aliquots durch Flüssigszintillationszählung in einer schon früher beschriebenen Weise [1; 3; 12]. Die 10  $\mu$ l der U-233-Lösung wurden in der Zählflasche mit 5 ml einer Szintillationslösung gemischt, die 0,7 g 2.5-Diphenyloxazol (PPO), 0,03 g 1.4-bis 2-(5-Phenyloxazolyl) -Benzol (POPOP), 10 g Naphtalin und 4 g Tri-n-Oktylphosphinoxid gelöst in 100 ml Dioxan enthielt. Die Zählapparatur (Abb. 7) ist eine verbesserte Ausführung einer früher beschriebenen Anordnung [1]. Die Abbildungen 8, 9, 10, 11 und 12 beschreiben charakteristische Daten der hier verwendeten Zählapparatur und deren Bestimmung. Für die Extrapolation der Diskriminatoreinstellkurven auf die Pulshöhe Null ist es erforderlich, den Punkt der Diskriminatoreinstellskala festzulegen, welcher der Pulshöhe Null entspricht. Zur Festlegung dieses Punktes wurden in den Linearverstärker aus einem Pulsgenerator Pulse regelbarer und bekannter Höhe mit einer den Meßpulsen entsprechenden Pulsform eingespeist und in Abhängigkeit von der Diskriminatoreinstellung jeweils das Minimum der Pulshöhe des Verstärkereingangspulses gemessen, bei welcher der Verstärkereingangspuls vom Diskriminator an die Zählleinheit weitergegeben wird. Das Ergebnis zeigt Abb. 11. Die Bestimmung der Gesamt-Totzeit der Zählapparatur erfolgte nach einer in [1] beschriebenen Methode und ergab (Abb. 12)  $\tau = 2,68 \mu\text{sec} \pm 5\%$ . Diese Präzision in der Totzeitbestimmung erlaubt eine Präzision in der Bestimmung der wahren Zählrate von besser als  $3 \cdot 10^{-2}\%$  bei Zählraten bis  $1,3 \cdot 10^5$  Imp/min. Es wurde ferner untersucht, ob die Totzeit der Zählapparatur



auch bei Abweichungen von dem bei der Totzeitmessung eingestellten Gesamtverstärkungsfaktor (Fotovervielfacher + Linearverstärker) konstant bleibt. Für 4 Punkte im Bereich der Fotovervielfacherspannung von 1325 bis 1400 V wurden mit dem gleichen Präparat Diskriminatorkurven aufgenommen und die extrapolierten Zählraten miteinander verglichen. Die maximale Abweichung der gemessenen Zählraten war kleiner als 0,03%. Der Linearverstärker wurde nicht übersättigt. In dem angegebenen Bereich, der einer Änderung der Gesamtverstärkung um etwa den Faktor 2 entspricht, ist die Abhängigkeit der Totzeit von der Fotovervielfacherspannung zu vernachlässigen. Die Ergebnisse der Aliquotzählungen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt.

#### 4.) Isotopenhäufigkeitsanalyse

##### a.) Massenspektrometrische Analyse

Für das verwendete U-233 Material wurden im ORNL und von der KFA-Arbeitsgruppe Physikalische Chemie massenspektrometrische Isotopenhäufigkeitsanalysen ausgeführt (betreffend die Korrektur der Massendiskriminierung siehe auch [2]). Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammen mit Werten für die Aktivitätsanteile der in der Probe vorhandenen Uranisotope angegeben. Beide Massenspektrometrischen Analysen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

##### b.) $\alpha$ -Impulshöhenanalyse

Neben dem U-233 enthält das Meßpräparat die  $\alpha$ -aktiven Uranisotope U-232, U-234, U-235, U-236 und U-238. Durch Messung der  $\alpha$ -Pulshöhenverteilung kann man die Aktivität des U-232 von der Summe der Aktivitäten des U-233, U-234, U-235, U-236 und U-238 trennen. Im vorliegenden Falle kann das Aktivitätsverhältnis  $a_{\text{U-232}} / (a_{\text{U-233}} + a_{\text{U-234}} + a_{\text{U-235}} + a_{\text{U-236}} + a_{\text{U-238}})$  näherungsweise gleich  $a_{\text{U-232}} / a_{\text{U-233}}$  gesetzt werden, da die Differenz von etwa 0,5 % zwischen der Aktivität des U-233 und der Summe der Aktivitäten der Uranisotope der Massen 233, 234, 235, 236 und 238 sich im Endergebnis für die spezifische Aktivität  $a_{\text{U-233}}$  (Formel 1) nur als ein Fehler von  $1,3 \cdot 10^{-2} \%$  auswirkt.

Für die  $\alpha$ -Pulshöhenanalyse ist die Herstellung dünner Präparate mit vernachlässigbarer Selbstabsorption erforderlich. Die Präparate wurden durch Eindampfen von Aliquots einer Urannitratlösung auf Zählplatten hergestellt. Freie Salpetersäure war aus dieser Lösung vorher durch Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser weitgehend entfernt worden. Wenn die Präparate durch Eindampfen einer Lösung hergestellt werden, muß verhindert werden, daß sich lokale Zusammenballungen von Uranylinitratkristallen in der Mitte oder am Rande des eingedampften Tropfens bilden. Eine genügend gleichmäßige Verteilung der aufpipettierten Lösung und ihres Verdampfungsrückstandes wird dadurch erreicht, daß die Platinzählplatte vor Aufbringen der Lösung innerhalb einer Kreisfläche, deren Begrenzung 5 mm vom äußeren Rand der Platte liegt, mit einer dünnen, hydrophilen Schicht von Insulin bedeckt wird [18]. Das Präparat wird vor der Impulshöhenanalyse gegläht.

Das  $\alpha$ -Spektrometriesystem bestand aus einem Oberflächensperrschichtdetektor, einem rauscharmen Verstärkersystem und einem 400-Kanal-Pulshöhenanalysator. Bei der Impulshöhenanalyse wurden im Bereich zwischen 5,354 und 5,026 MeV ( $= a_{\text{U-232}}$ ) 16554 Impulse und im Bereich zwischen 4,848 und 4,551 MeV ( $= a_{\text{U-233}}$ ) 659084 Impulse registriert. Daraus ergibt sich:

$$a_{\text{U-232}}/a_{\text{U-233}} = 2,52 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-4}$$

Die unteren Begrenzungen sind für beide Energiebereiche so gewählt, daß sie jeweils 5,5 % unterhalb der Energie des intensitätsstärksten Peaks des betreffenden Nuklids (5,318 MeV für U-232; 4,816 MeV für U-233) liegen. Damit wird für beide Nuklide jeweils der gleiche Prozentsatz an solchen Zerfallsereignissen abgeschnitten, die mit einer wesentlich zu niedrigen Pulshöhe registriert werden. Die Erhöhung der Aktivität im Bereich zwischen 4,848 und 4,551 MeV durch Zerfallsereignisse des U-232, die wegen Verlusten an Pulshöhe in den Pulshöhenbereich unter 4,848 MeV fallen, ist vernachlässigbar klein.

#### IV. Korrektur für den Aktivitätsanteil des U-234 =====

Die Korrektur für die im Meßpräparat vorhandene U-234 Aktivität erfolgt anhand der Formel (1) unter Verwendung eines Wertes für die spezifische Aktivität des U-234 von  $(1,37 \pm 0,01) \cdot 10^4$  Zerfällen  $\cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ , den E.H.Fleming et al. [23] aus eigenen Messungen und Messungen anderer Autoren als "besten Wert" ermittelt haben. Die bei der Ermittlung des "besten Wertes" berücksichtigten Meßwerte für die spezifische Aktivität des U-234 sind in Tabelle 10 aufgeführt.

#### V. Resultate =====

Aus den in den Tabellen 7 und 8 wiedergegebenen Meßreihen ergibt sich ein Mittelwert für die spezifische Aktivität des hier verwendeten Meßpräparats

$$(A/G)_{\text{mittel}} = 1,9044 \cdot 10^4 \text{ Zerfälle} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} (\pm 0,1 \%)$$

Durch die massenspektrometrische Isotopenhäufigkeitsanalyse wurden für die Gewichtsanteile des U-233 und U-234 in der Meßprobe folgende Werte bestimmt:

$$\gamma_{\text{U-233}} = 0,8787 (\pm 0,1 \%)$$

$$\gamma_{\text{U-234}} = 0,0083 (\pm 2,4 \%)$$

Die  $\alpha$ -Pulshöhenanalyse ergab für das Verhältnis der Aktivitätsanteile des U-232 und U-233 im Meßpräparat

$$a_{\text{U-232}}/a_{\text{U-233}} = 0,0252 (\pm 1 \%)$$

Für die spezifische Aktivität des U-234 wurde der Wert von  $1,37 \cdot 10^4$  Zerfälle  $\cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  ( $\pm 1 \%$ ) benutzt.

Als Präzisionsangabe ist jeweils der relative mittlere Fehler des Mittelwerts  $= Z^{-1} [\Sigma(\Delta Z)^2/n(n-1)]^{1/2}$  eingesetzt.

$Z$  = Mittelwert der betrachteten Meßgröße

$\Delta Z$  = Abweichung des Einzelmeßwerts vom Mittelwert

Aus den oben angegebenen Größen wird die spezifische Aktivität des U-233 mit Hilfe der Formel (1) berechnet.

Für die Korrekturterme die Gleichung (1) ergeben sich die folgenden Werte:

$$\frac{1}{\gamma_{U-233} \left( \frac{a_{U-232}}{a_{U-233}} + 1 \right)} = 1,1101$$

$$\frac{a_{U-234} \cdot \gamma_{U-234}}{\gamma_{U-233} \left( \frac{a_{U-232}}{a_{U-233}} + 1 \right)} = 126$$

Damit erhält man für die spezifische Aktivität des U-233 einen Wert von

$$2,1014 \cdot 10^4 \text{ Zerfälle} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$$

Die Halbwertszeit des U-232 errechnet sich aus dessen spezifischer Aktivität nach der Formel

$$T_{1/2} = \frac{N_L \cdot \ln 2}{M \cdot 5,259 \cdot 10^5 \cdot \alpha \cdot 10^6}$$

$T_{1/2}$  = Halbwertszeit in Jahren

$$N_L = \text{Loschmidtzahl} = (6,02322 \pm 0,00016) \cdot 10^{23}$$

$$M = \text{Atomgewicht}; M_{U-233} = 233,0483$$

$$1 \text{ mittleres Sonnenjahr} = 5,259 \cdot 10^5 \text{ min.}$$

$$\alpha = \text{spezifische } \alpha\text{-Aktivität in Zerfällen} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$$

Mit dem oben angegebenen Wert für  $\alpha_{U-233}$  ergibt sich

$$(T_{1/2})_{U-233} = 1,621 \cdot 10^5 \text{ Jahre}$$

Die in die Fehlerformel (2) einzusetzenden "Gewichte" der Einzelfehler (Gleichungen 3 bis 5) ergeben sich zu

$$B = 1,01; \quad C = 2,5 \cdot 10^{-2}; \quad D = 6 \cdot 10^{-3}$$

Unter Benutzung der zu Beginn des Abschnitts V aufgeführten Angaben für die mittleren Fehler der Einzelwerte errechnet man durch Anwendung der Formel (2) und des Fehlerfortpflanzungsgesetzes für den mittleren Fehler der spezifischen Aktivität des U-233

$$(d\alpha_{U-233})/\alpha_{U-233} = 0,2 \%$$

Daher

$$\alpha_{\text{U-233}} = 21.014 \pm 42 \text{ Zerfälle} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$$

und

$$(T_{1/2})_{\text{U-233}} = 162.100 \pm 320 \text{ Jahre}$$

## VI. Zusammenfassung

=====

Die spezifische  $\alpha$ -Aktivität des U-233 wurde mit Hilfe einer verbesserten Flüssig-Szintillationsmethode [1 bis 4] gemessen, die für die Bestimmung dieser Größe bisher noch nicht angewendet worden ist. Die vorliegende Arbeit demonstriert - wie eine mit der gleichen Methode ausgeführte Bestimmung der spezifischen  $\alpha$ -Aktivität des Pu-239 [2] - die Vorzüge der Flüssig-Szintillationsmethode für die Messung spezifischer Aktivitäten von  $\alpha$ -Strahlern.

Für die Feinreinigung der U-233 Präparate wurde eine Extraktionsmethode angewendet, welche die in Frage kommenden Verunreinigungselemente in wenigen Arbeitsschritten bis auf vernachlässigbare Reste entfernt.

Als Uran-Wägeform diente  $U_3O_8$ . Es wurde experimentell geprüft, daß bei dem hier angewendeten Herstellungsverfahren das auszuwägende Uranoxid mit genügender Genauigkeit in der stöchiometrischen Zusammensetzung  $U_3O_8$  entsteht.

Für die spezifische  $\alpha$ -Aktivität des U-233 ergab die vorliegende Messung einen Wert von  $21.014 \pm 42$  Zerfällen  $\cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  - entsprechend einer Halbwertszeit von  $162.100 \pm 320$  Jahren - in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten (Tabelle 11).



Literaturverzeichnis  
=====

- 1 H.Ihle, M.Karayannis, A.Murrenhoff  
Bericht Jül-298-PC (1965)
- 2 H.Ihle, M.Karayannis, A.Murrenhoff  
Bericht Jül-347-PC (1966)
- 3 H.Ihle, A.Murrenhoff, M.Karayannis  
Proc.I.A.E.A. Symposium on the Standardization of Radio-  
nuclides (Vienna 1966), paper SM-79/2  
Bericht Jül-411-PC (1966)
- 4 A.Murrenhoff  
Z.Instr.74, Heft 9, S.283 (1966)
- 5 G.T.Seaborg, J.W.Gofman, R.W.Stoughton  
p.1-15 in report TID-5223 (Pt.1) (1952) (Editor: L.I.Katzin)
- 6 E.K.Hyde  
p.16-19 in report TID-5223 (Pt.1) (1952) (Editor: L.I.Katzin)
- 7 D.S.Popplewell  
J.Nuclear Energy, Pts. A + B. Reactor Sci. and Technol.  
14, 1950 (April 1961)
- 8 Ya.P.Dokuchayev, I.S.Osipov  
Kernenergie 2, 1033 (1959)
- 9 J.C.Wallmann  
Report UCRL-1255 (1951)
- 10 R.Vaninbroukx, A.Spernol  
Int.J.Appl.Rad. + Isot., 16, 289 (1965)
- 11 E.M.Shank  
p.297 in Progress in Nuclear Energy, Series III,  
Process Chemistry, Vol.2, Pergamon Press, London (1958)
- 12 H.R.Ihle, M.Karayannis, A.P.Murrenhoff  
p.485-503 in "Radioisotope Sample Measurement Techniques in  
Medicine and Biology"  
International Atomic Energy Agency, Vienna (1965)
- 13 J.C.White, W.J.Ross  
Report NAS-NS 3102 (1961)
- 14 T.Ishimori, K.Kimura, T.Fujino, H.Murakami  
J.Atomic Energy Soc. Japan, 4, No.2, p.117 (1962)
- 15 M.Rand, O.Kubaschewski  
"The Thermochemical Properties of the Uranium Compounds"  
Oliver & Boyd, Edinburgh (1963)

- 16 E.C.Payne  
in report NBL-170 (1960) (Editor: C.J.Rodden)
- 17 H.R.Hoekstra, S.Siegel  
J.Inorg.Nucl.Chem., 18, p.154, (1961)
- 18 B.D.Pate  
p.163 in "Metrology of Radionuclides"  
International Atomic Energy Agency, Vienna, 1959
- 19 A.O.Nier  
Phys.Rev. 55, 150, 153 (1939)
- 20 O.Chamberlain, D.Williams, P.Yuster  
Phys.Rev. 70, 580 (1946)
- 21 C.A.Kienberger  
Phys.Rev. 76, 1561 (1949)  
Phys.Rev. 98, 46 (1955)
- 22 A.S.Goldin, G.D.Knight, P.A.Macklin, R.L.Macklin  
Phys.Rev. 76, 336 (1949)
- 23 E.H.Fleming, A.Ghiorso, B.B.Cunningham  
Phys.Rev. 88, 642 (1952)
- 24 G.A.Linenberger  
in report LAMS-256 (1945)

Tabelle 1: Herstellung von U-233 durch Neutronenbestrahlung von Thorium  
 =====

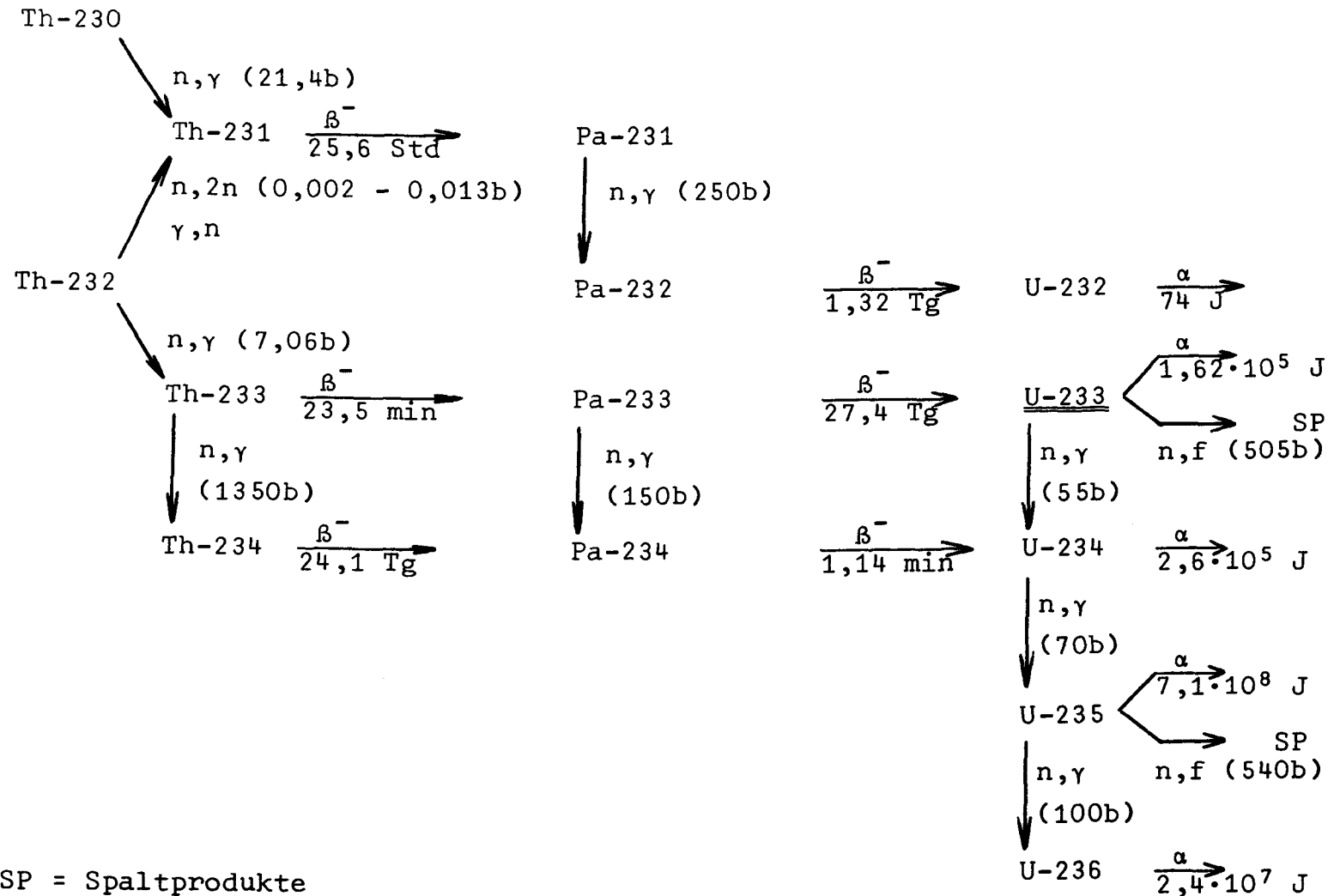


Tabelle 2: Zerfallsreihe des U-233

=====

U-233

$\alpha$  ( $1,6 \cdot 10^5$  J)  
 $E_\alpha = 4,82$  (83,7 %)  
 $4,77$  (14,1 %)

alle Zerfallsenergien in MeV



Th-229

$\alpha$  (7340 J)  
 $E_\alpha = 4,9$  (11 %)  
 $4,84$  (56 %)  
 $4,81$  (10 %)



Ra-225

$\beta^-$  (14,8 Tg)  
 $E_\beta = 0,36$  (37 %)  
 $0,32$  (63 %)

Ac-225

$\alpha$  (10 Tg)  
 $E_\alpha = 5,82$  (54 %)  
 $5,78$  (28 %)  
 $5,72$  (9,5 %)



Fr-221

$\alpha$  (4,8 min)  
 $E_\alpha = 6,33$  (84 %)  
 $6,12$  (16 %)



At-217

$\alpha$  (0,018 sek)  
 $E_\alpha = 7,05$



$\beta^-$  (47 min)  
 $E_\beta = 1,39$  (98 %)  
 $0,96$

Bi-213

$\alpha$  (47 min)  
 $E_\alpha = 5,86$  (2 %)



Tl-209

$\beta^-$  (2,2 min)  
 $E_\beta = 2,3$   
 $1,8$

Po-213

$\alpha$  (4  $\mu$  sek)  
 $E_\alpha = 8,35$



Pb-209

$\beta^-$  (3,3 Std)  
 $E_\beta = 0,64$   
 $(100 \%)$

Bi-209

stabil

Tabelle 3: Zerfallsreihe des U-232  
 =====

U-232

$\alpha$  (74 J)  
 $E_\alpha = 5,32$  (68 %)  
 $5,26$  (32 %)

alle Zerfallsenergien in MeV

Th-228

$\alpha$  (1,9 J)  
 $E_\alpha = 5,42$  (71 %)  
 $5,34$  (28 %)

Ra-224

$\alpha$  (3,64 Tg)  
 $E_\alpha = 5,68$  (94 %)  
 $5,45$  (5,5 %)

Rn-220

$\alpha$  (52 sek)  
 $E_\alpha = 6,30$  (99,7 %)

Po-216

$\alpha$  (0,16 sek)  
 $E_\alpha = 6,78$  % (100 %)

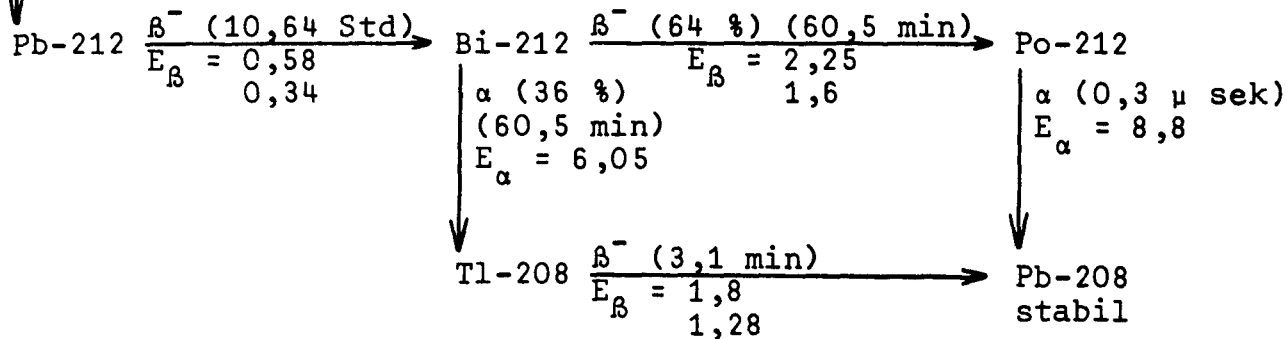


Tabelle 4: Spaltprodukte des U-233, die für die vorliegende  
Arbeit als Verunreinigungen des U-233 Materials in  
Frage kämen.

(27 Tage <  $T_{1/2}$  <  $6 \cdot 10^4$  Jahre<sup>+</sup>)

	Halbwertszeit
Nb-93m	12 J.
Y-91	59 Tg.
Sr-89	53 Tg.
Sr-90/Y-90	28 J./65 Std.
Zr-95/Nb-95m	65 Tg./90 Std.
Ru-103/Rh-103m	39,8 Tg./57 Min.
Ru-106/Rh-106	1 J./30 Sek.
Te-125m	58 Tg.
Te-127m/Te-127	105 Tg./9,4 Std.
Te-129m/Te-129	33 Tg./69 Min.
Cs-137/Ba-137m	29,8 J./2,6 Min.
Ce-141	32,5 Tg.
Ce-144/Pr-144	277 Tg./17,3 Min.
Pm-147	2,67 J.
Cd-113m	5,1 J.
Cd-115m	43 Tg.
Sn-119m	245 Tg.
Sn-123	125 Tg.
Sb-125	2,78 J.
Sm-151	73 J.
Eu-155	1,7 J.

<sup>+</sup>Spaltprodukte mit einer Halbwertszeit  $\geq 6 \cdot 10^4$  Jahre können wegen der Begrenzung ihres Gewichtsanteils im U-233 Material auf maximal 200 ppm (Gehalt an nicht im einzelnen angegebenen Elementen laut Typanalyse; siehe Abschnitt III.1.a.) nur einen Aktivitätsanteil  $\leq 0,1$  % aufweisen.

Tabelle 5:

=====

Verteilungskoeffizienten  $c_{\text{org. Phase}}/c_{\text{wäß. Phase}}$

im Extraktionssystem 0,5n HCl/(0,1m Tri-n-oktylphosphinoxid in Cyclohexan) [13]

Inaktive Verunreinigungen  
laut Typanalyse [11]

	$c_{\text{org.}}/c_{\text{wäß.}}$
Al	$< 10^{-2}$ (1)
Ca-Mg	$< 10^{-3}$ (1)
Fe III	0,3
Cr (III)	$< 10^{-3}$ (1)
Ni	$< 10^{-2}$ (1)

Uran und radioaktive  
Töchter des U-232

	$c_{\text{org.}}/c_{\text{wäß.}}$
U	ca. 50
Th	ca. 0,1
Ra	ca. $10^{-4}$ (1)
Pb	ca. $10^{-2}$ (1)

Spaltprodukte

	$c_{\text{org.}}/c_{\text{wäß.}}$
Nb	ca. 1 (1)
Sr	$10^{-4}$ (1)
Zr	ca. 3
Rn	ca. 0,1 (1)
Te	?
Cs	$< 10^{-4}$ (1)
Pr	$< 10^{-3}$ (1)
Ce III	ca. $10^{-4}$ (1)
Ba	$10^{-3}$ (1)
Pm	$< 10^{-2}$
Nd	$< 10^{-2}$
Cd	ca. 1 (1)
Sn	$> 100$
Sb V	$10^{-2}$
Sb III	30

(1) Werte für das System

0,5n HCl/(0,1m TOPO in Toluol) [14]



Tabelle 6: Gewichtsänderung von  $\text{U}_3\text{O}_8$  bei längerem Glühen [16]  
 =====

Glühdauer	Glühtemperatur	Gewichtsänderung
Std	$^{\circ}\text{C}$	$\% \times 10^2$
2	750	$\pm 0$
3	800	-0,2
3	850	-1,0
16	900	-8,3
2,5	950	-10,2
2	1000	-12,3
2	1050	-13,6

Tabelle 7: Ergebnisse der Aliquotzählung Serie I  
 =====

korr. Zählrate	Gewicht des Aliquots der Lösung	spez. Aktivität	$\bar{x} - x_i$	$(\bar{x} - x_i)^2$
dpm	g	$\times 10^{-4} \text{dpm}/\mu\text{g U}$	v	$v^2$
121417	0,061817	1,9003	-30	900
136451	0,069260	1,9061	+28	784
62724	0,031972	1,8981	-52	2704
85980	0,043730	1,9023	-10	100
123838	0,063220	1,8952	-81	6561
120912	0,061727	1,8952	-81	6561
113314	0,057615	1,9028	-05	25
131822	0,066702	1,9121	+88	7744
114657	0,057917	1,9154	+121	14641
80983	0,041110	1,9059	+26	676
89951	0,045812	1,8997	-36	1296
131660	0,066892	1,9043	+10	100
42052	0,021310	1,9092	+59	3481
120538	0,061472	1,8971	-62	3844
87779	0,044533	1,9071	+38	1444
73376	0,037321	1,9022	-11	121

Mittelwert:  $1,9033 \times 10^4 \text{dpm}/\mu\text{g}$

$$\sum v^2 = 50982$$

$$\frac{\sum v^2}{n(n-1)} = 212,42 \quad \sqrt{\frac{\sum v^2}{n(n-1)}} = 14,5 = \Delta x \quad \text{Fehler des Mittelwertes } \bar{x}$$

$$\bar{x} = (1,9033 \pm 0,0015) \cdot 10^4 \text{dpm}/\mu\text{g} (\pm 0,07\%)$$

Tabelle 8: Ergebnisse der Aliquotzählung Serie II  
 =====

korr. Zählrate	Gewicht des Aliquots der Lösung	spez. Aktivität	v	v <sup>2</sup>
dpm	g	$\times 10^{-4} \text{dpm}/\mu\text{g U}$		
88786	0,029591	1,9038	-17	289
115590	0,038520	1,9040	-15	225
85150	0,028363	1,9049	-6	36
95208	0,031814	1,8988	-67	4489
73236	0,024425	1,9025	-30	900
96292	0,031950	1,9123	+68	4624
107860	0,035983	1,9019	-36	1296
112566	0,037375	1,9110	+55	3025
89660	0,029845	1,9062	+7	49
70570	0,023434	1,9108	+53	2809
99939	0,033253	1,9080	+25	6625
59529	0,019740	1,9134	+79	6241
99323	0,033155	1,9008	-47	2209
76034	0,025415	1,8982	-73	5329

Mittelwert:  $1,9055 \times 10^4 \text{dpm}/\mu\text{g}$

$$\sum v^2 = 31521$$

$$\sqrt{\frac{\sum v^2}{n(n-1)}} = \sqrt{173,19} = 13,1 = \Delta x \quad \text{Fehler des Mittelwertes } \bar{x}$$

$$\bar{x} = (1,9055 \pm 0,0013) \cdot 10^4 \text{dpm}/\mu\text{g} (\pm 0,065\%)$$

Innerhalb der Serien beträgt der mittlere Fehler 0,06 - 0,07%.  
 Die Abweichung der Mittelwerte der Meßserien beträgt 0,1%.

Mittelwert aus beiden Serien:  $\bar{s} = (1,9044 \pm 0,0020) \cdot 10^4 \text{dpm}/\mu\text{g}$   
 =====

Tabelle 9: Massenspektrometrische Isotopenhäufigkeitsanalyse  
 =====  
der U-233 Meßprobe

Nuklid	Analyse KFA-PC	Analyse ORNL	Anteil an der $\alpha$ -Aktivität der Probe %
	Gew. %	Gew. %	
U-233	$87,77 \pm 0,2$	$87,87 \pm 0,1$	
U-234	$0,84 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,02$	0,5
U-235	$0,09 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,12$	$2 \cdot 10^{-5}$
U-236		$0,03 \pm 0,03$	$2 \cdot 10^{-4}$
U-238	$11,30 \pm 0,15$	$11,21 \pm 0,05$	$4 \cdot 10^{-7}$
-----			
U-232	$10^{-3} \%$		2,52

Tabelle 10: In der Literatur angegebene Werte für die  
spezifische Aktivität des U-234

spezifische Aktivität des U-234 Zerfälle $\cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$	Halbwertszeit Jahre	Literatur- referenz
$(1,3 \pm 0,13) \cdot 10^4$	$(2,7 \pm 0,27) \cdot 10^5$	19
$(1,48 \pm 0,09) \cdot 10^4$	$(2,29 \pm 0,14) \cdot 10^5$	20
$(1,44 \pm 0,09) \cdot 10^4$	$(2,35 \pm 0,14) \cdot 10^5$	20
$(1,345 \pm 0,004) \cdot 10^4$	$(2,522 \pm 0,008) \cdot 10^5$	21
$(1,27 \pm 0,02) \cdot 10^4$	$(2,67 \pm 0,04) \cdot 10^5$	22
$(1,370 \pm 0,009) \cdot 10^4$	$(2,475 \pm 0,016) \cdot 10^5$	23
"Bester Wert" nach E.H.Fleming et al.		
$(1,37 \pm 0,01) \cdot 10^4$	$(2,48 \pm 0,02) \cdot 10^5$	23

Tabelle 11: Arbeiten, die sich mit der Bestimmung der Halbwertszeit des U-233 befassen

Autoren	U-233 Halbwertszeit Jahre	Literatur- referenz
Seaborg, Gofman, Stoughton (1942) (indirekte Methode)	$1,2 \cdot 10^5$	5
Linenberger (1945)	$1,63 \cdot 10^5$	24
Hyde (1946) (Ionisationskammer)	$(1,62 \pm 0,01) \cdot 10^5$	6
Popplewell (1961) Kleinwinkelzähler	$(1,615 \pm 0,009) \cdot 10^5$	7
Dokuchayev, Osipov (1962) Kleinwinkelzähler	$(1,626 \pm 0,008) \cdot 10^5$	8
vorliegende Arbeit (1966) Flüssigszintillationszähler	$(1,621 \pm 0,003) \cdot 10^5$	

Abb.1: Einwachsen der Gesamtaktivität  $a_\tau$  der Tochternuklide  
 =====  
 des U-232 in eine (U-233 + U-232)-Probe mit einem  
 Aktivitätsverhältnis  $a_{\text{U-232}}/a_{\text{U-233}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$   
 nach einer vollständigen Abtrennung der U-232 Töchter

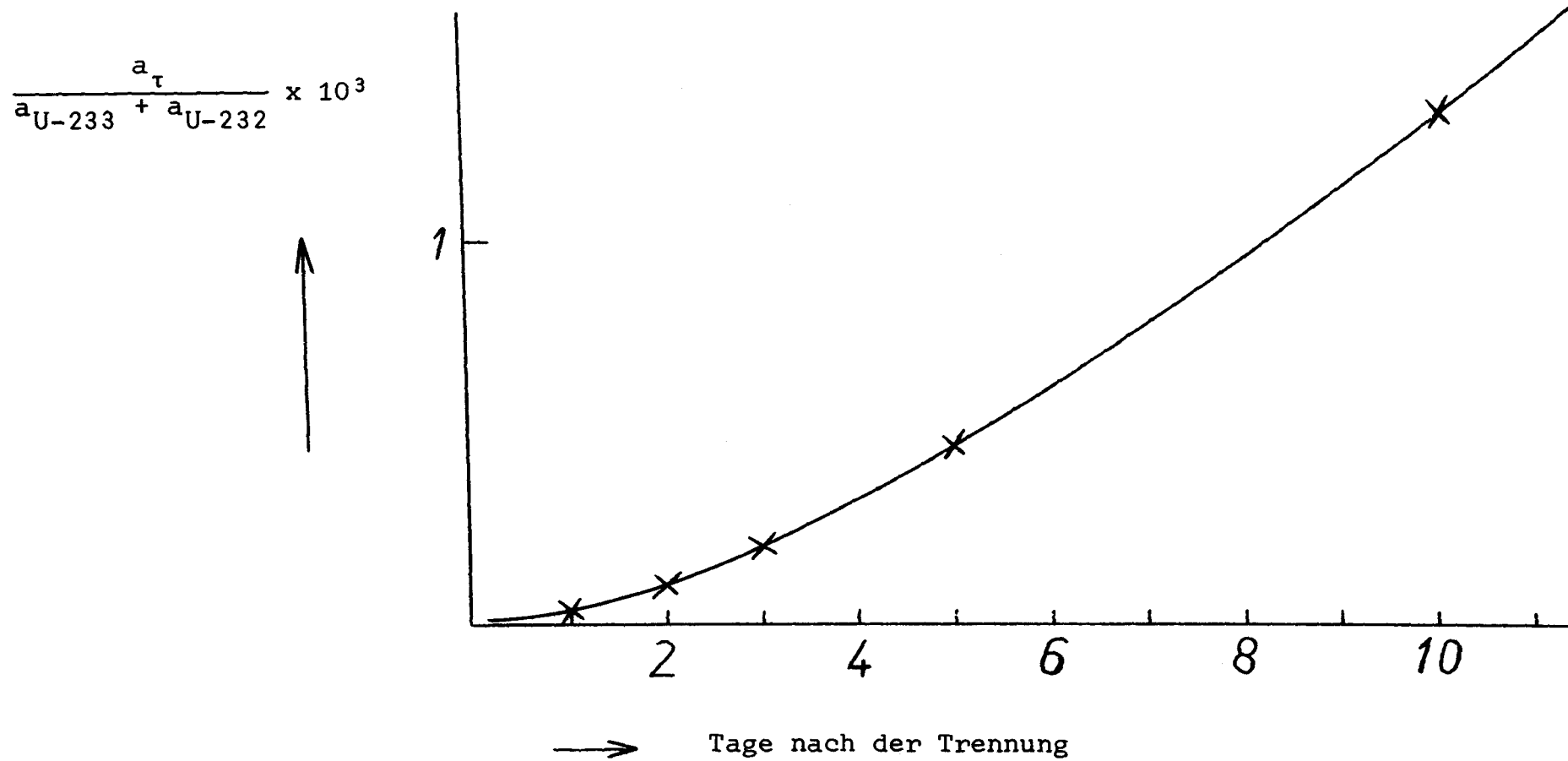


Abb. 2:  $\alpha$ -Pulshöhenverteilung der gereinigten U-233-Meßprobe  
 =====  
 (3 Tage nach der Reinigung)  
 Oberflächensperrschichtdetektor; Dispersion: 4 keV/Kanal

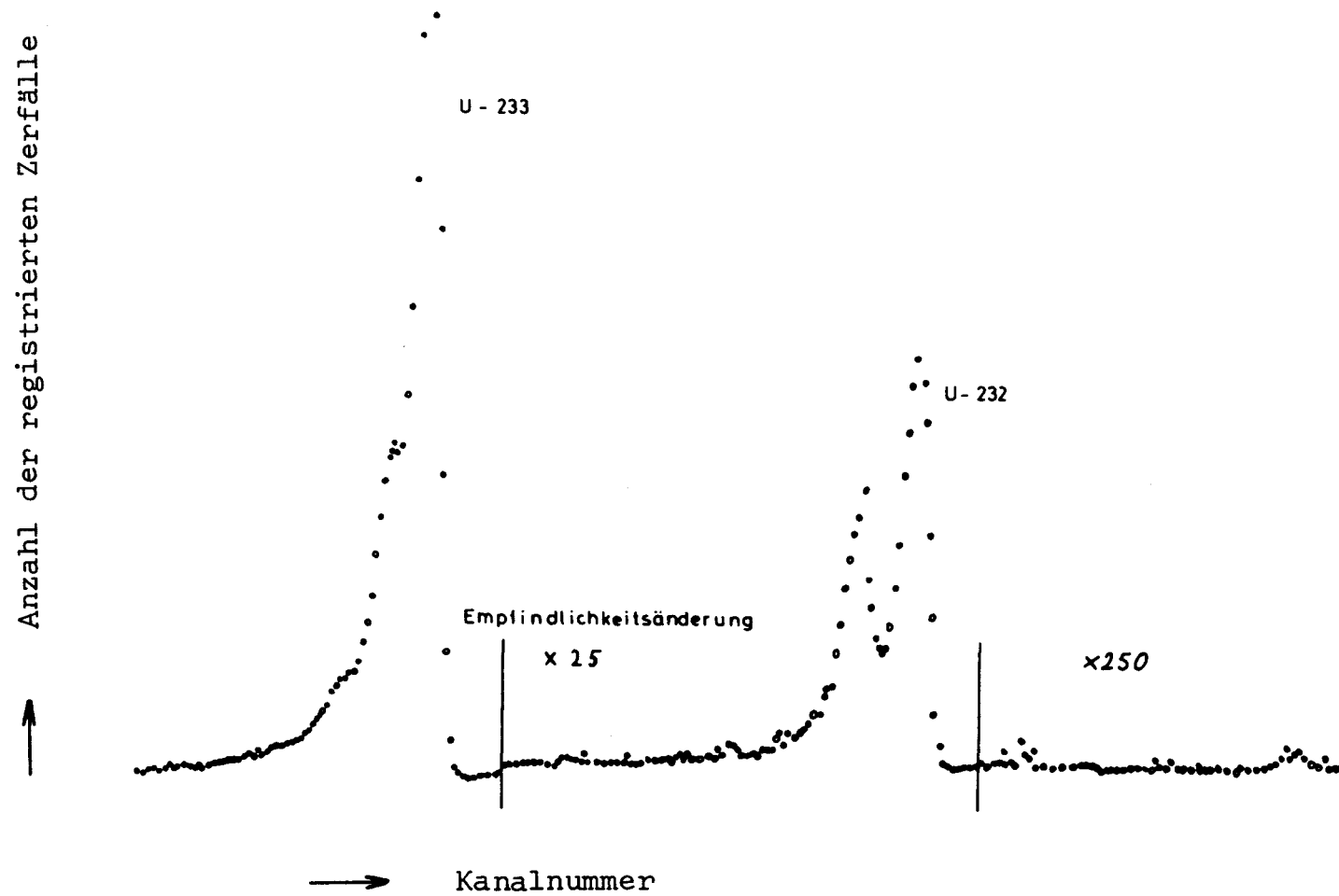




Abb. 3:  $\alpha$ -Pulshöhenverteilung einer U-233 Probe  
===== im Flüssigszintillationsdetektor

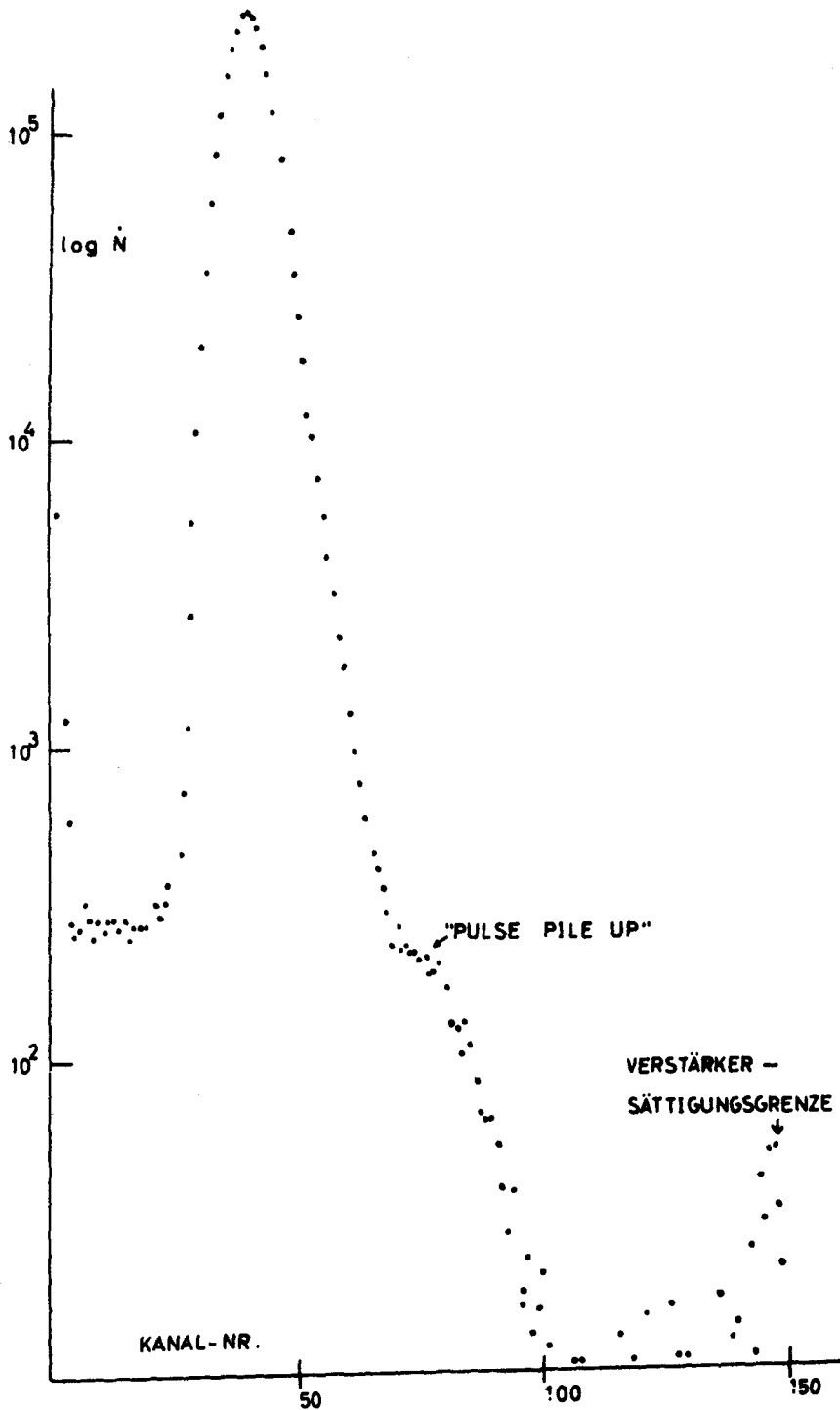


Abb. 4: Phasendiagramm für den  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ -Bereich [15]  
 =====

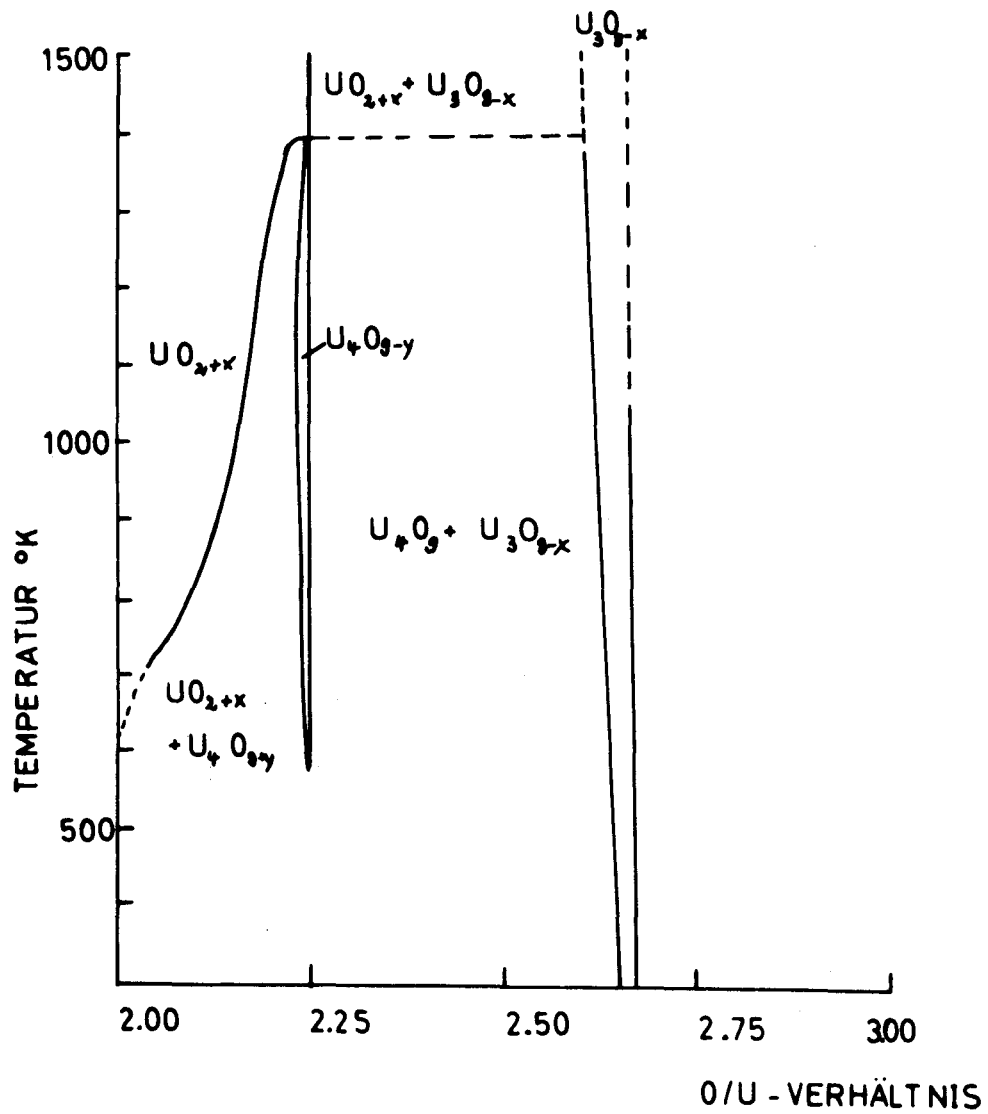


Abb. 5: Oxidation von  $\text{UO}_2$  zu  $\text{U}_3\text{O}_8$

===== (Temperaturprogramm: 2 Std. Erhitzung des  $\text{UO}_2$  auf  $200^\circ\text{C}$ ,  
ausschließend Steigerung der Temperatur um  $8 - 9^\circ\text{C}/\text{min.}$ )

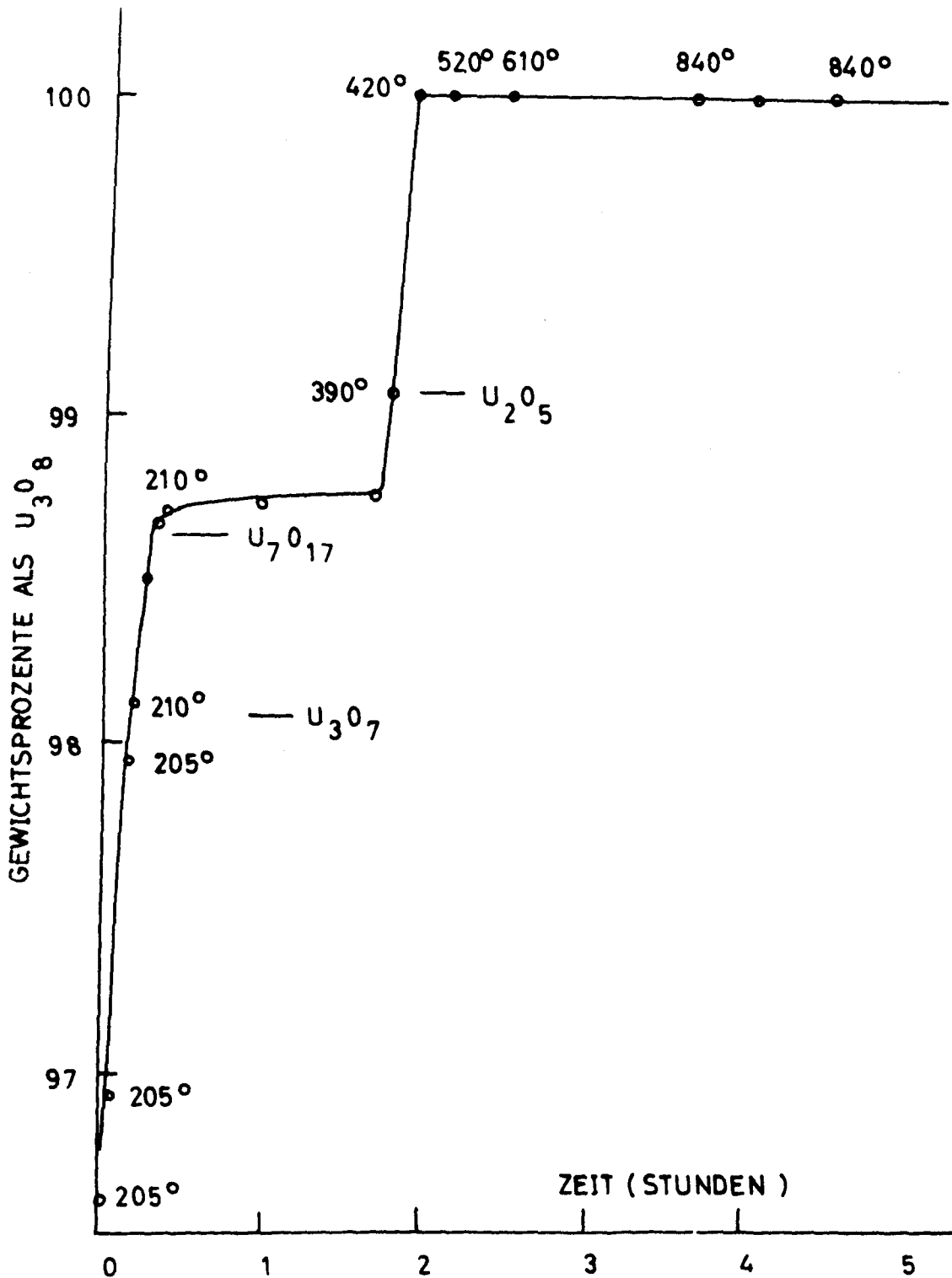


Abb. 6: Abdampfvorrichtung zur Verwendung in Handschuh-Kästen  
=====

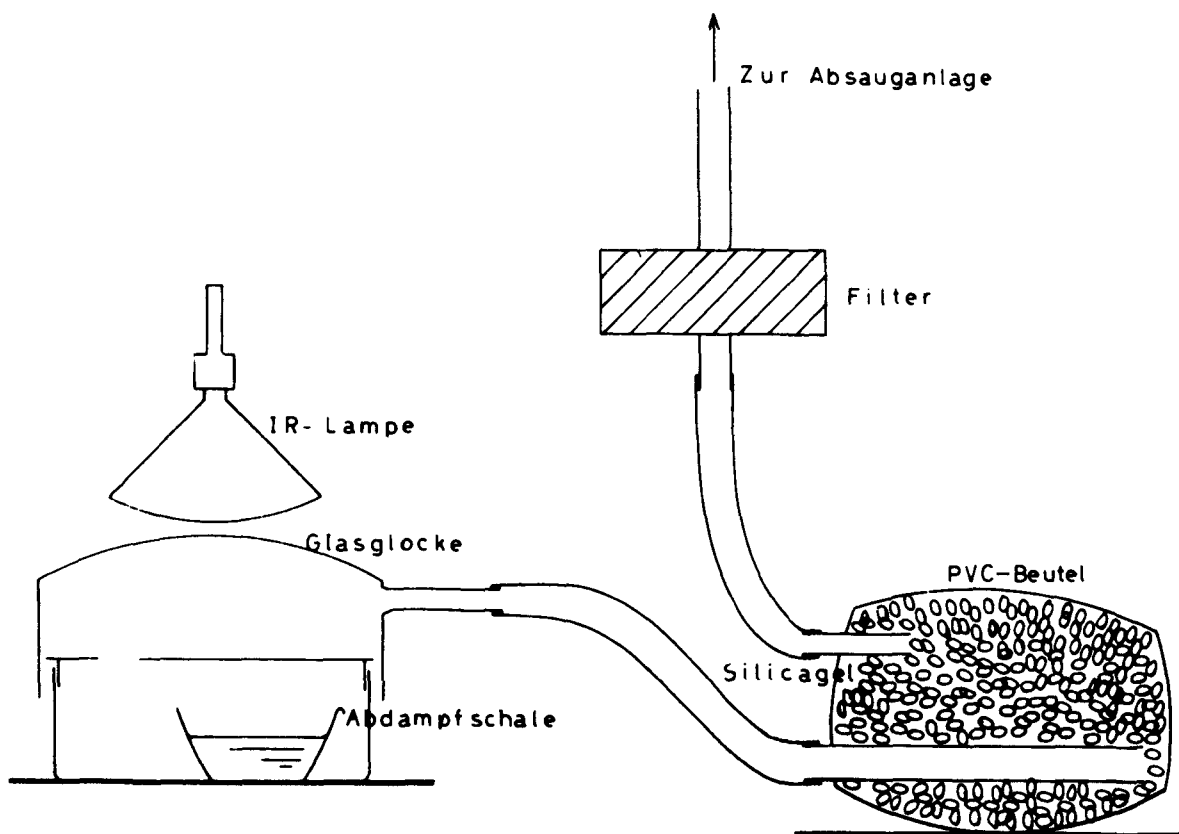


Abb. 7: Flüssig-Szintillations-Zählapparatur  
 =====

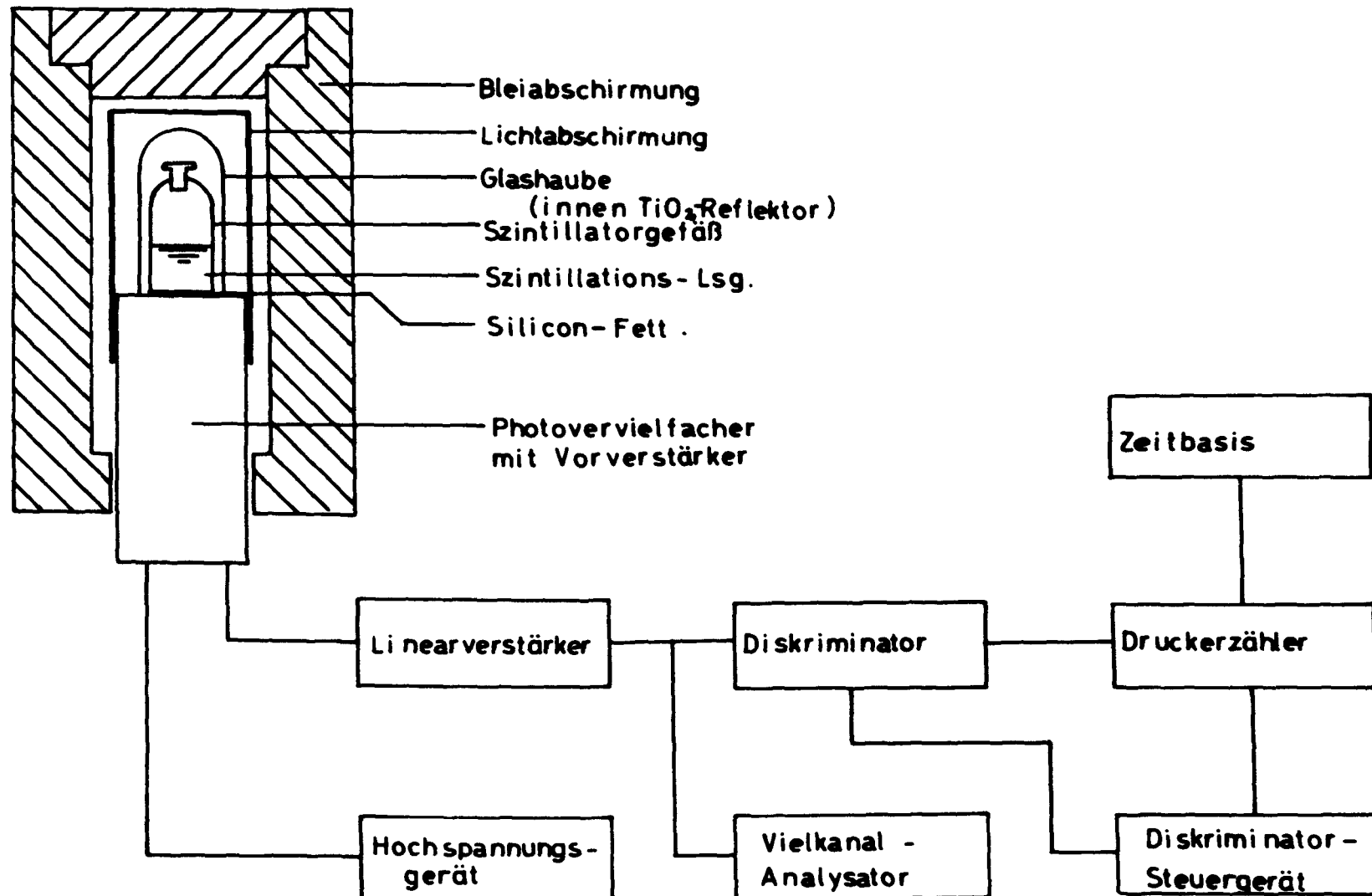


Abb. 8: Pulsform am Ausgang des Linearverstärkers  
=====

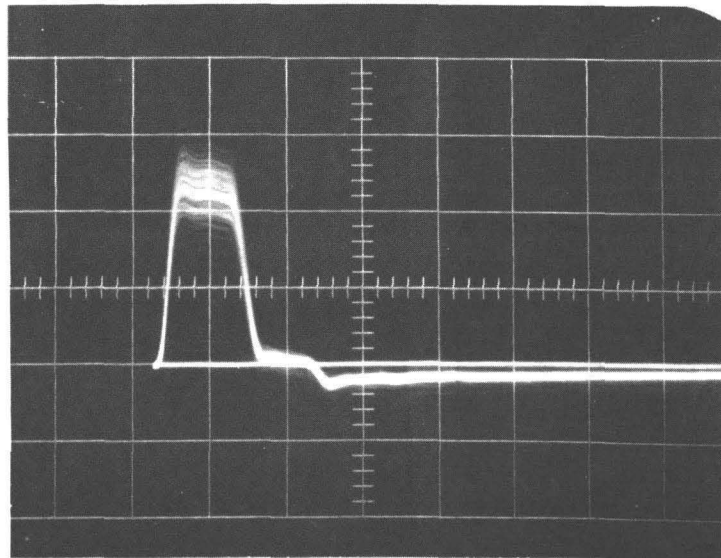
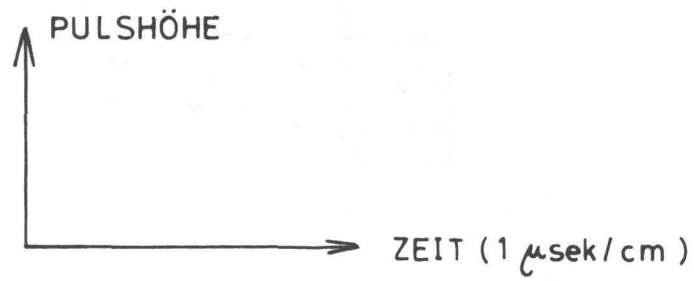


Abb. 9: Untergrundzählrate = f (Diskriminatorschwelle)  
===== (Pyrex-Szintillatorflasche; 5 ml Szintillator)

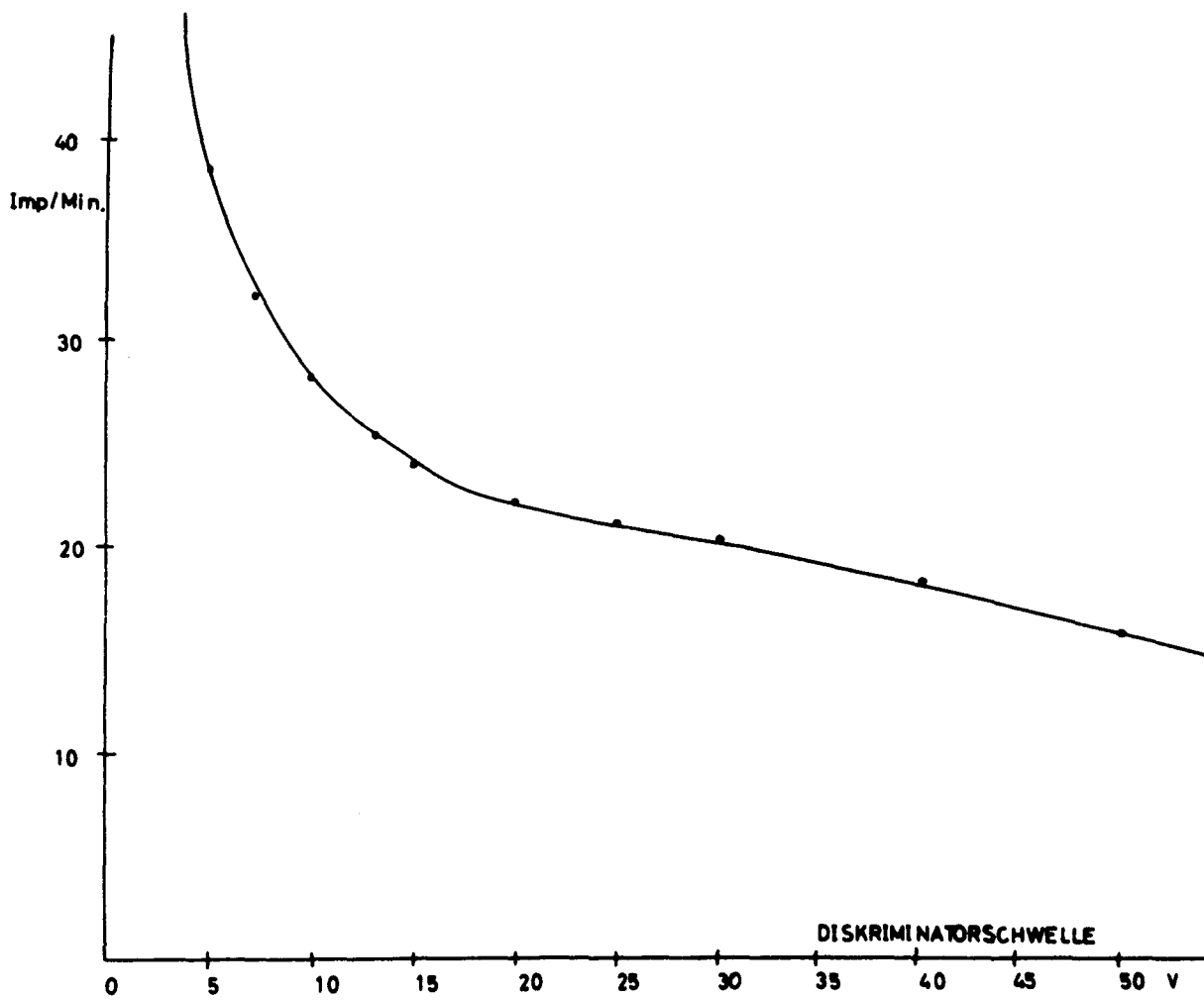


Abb. 10: Extrapolation der Diskriminatorcurve zur Bestimmung  
 ===== der absoluten Zerfallsrate

Steigung: 0,05%/V  
 Peak/Total: 99,5%  
 rel. Tallänge: 78%  
 rel. Peakbreite: 27%

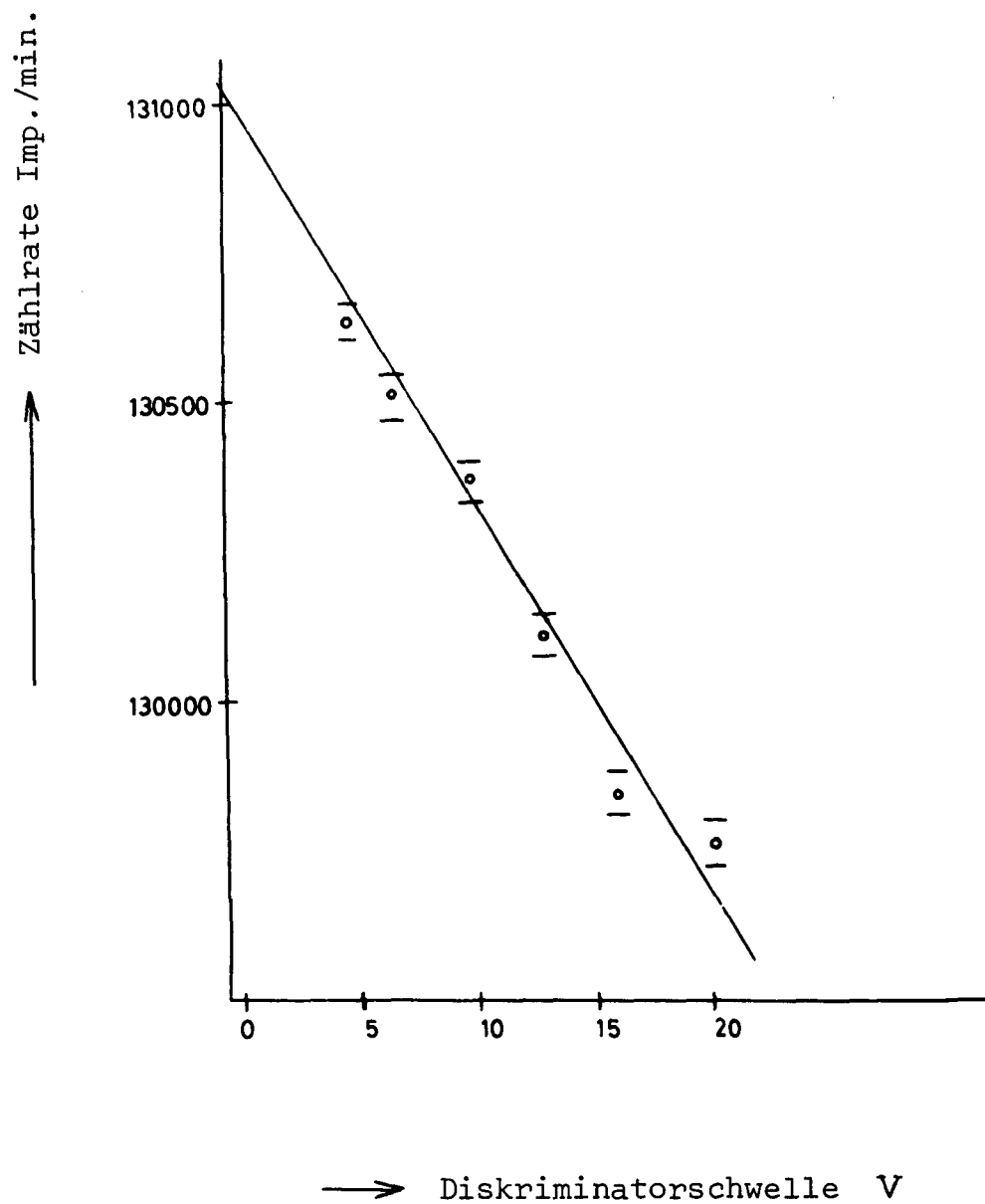




Abb. 11: Bestimmung des Punktes der Diskriminatorskala, welcher der  
===== Pulshöhe Null entspricht

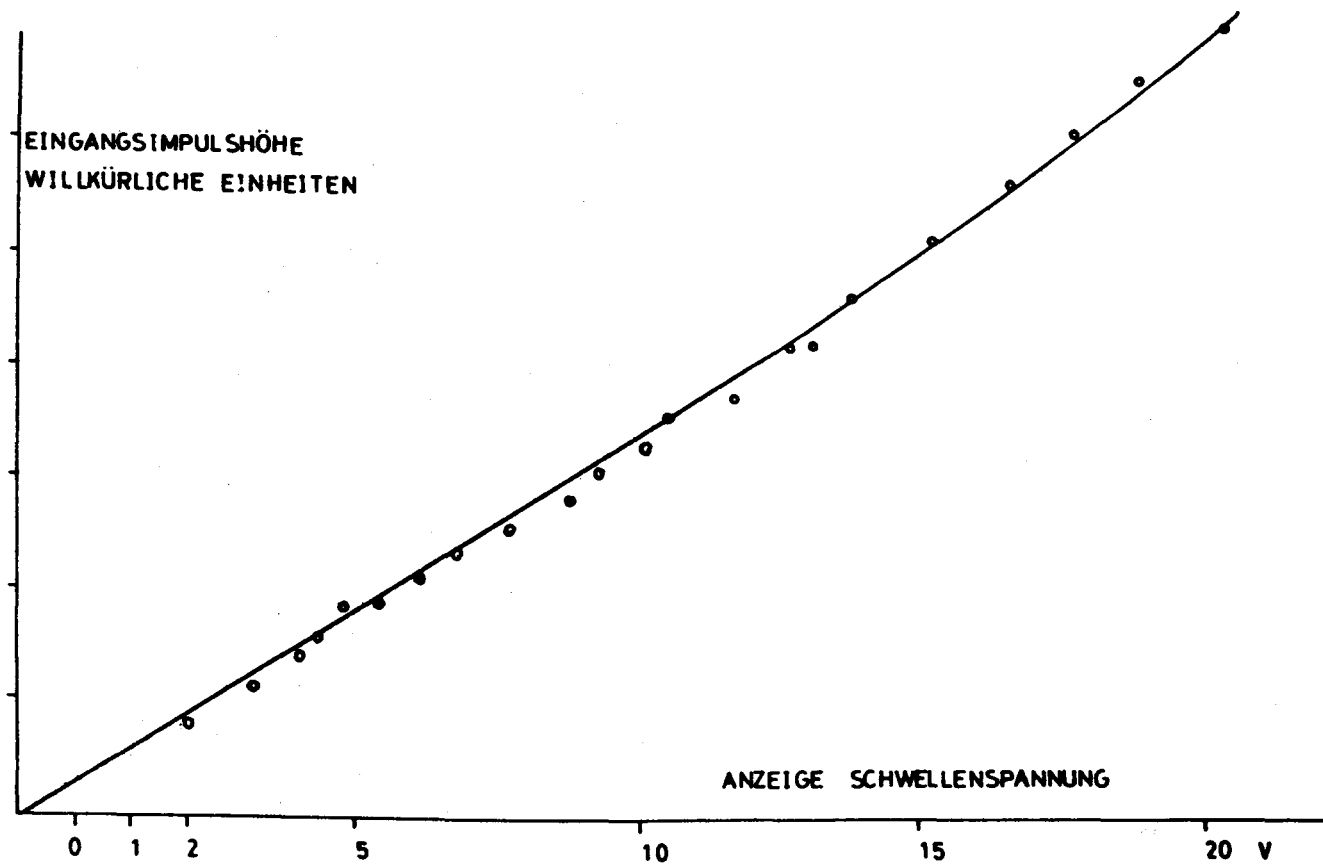
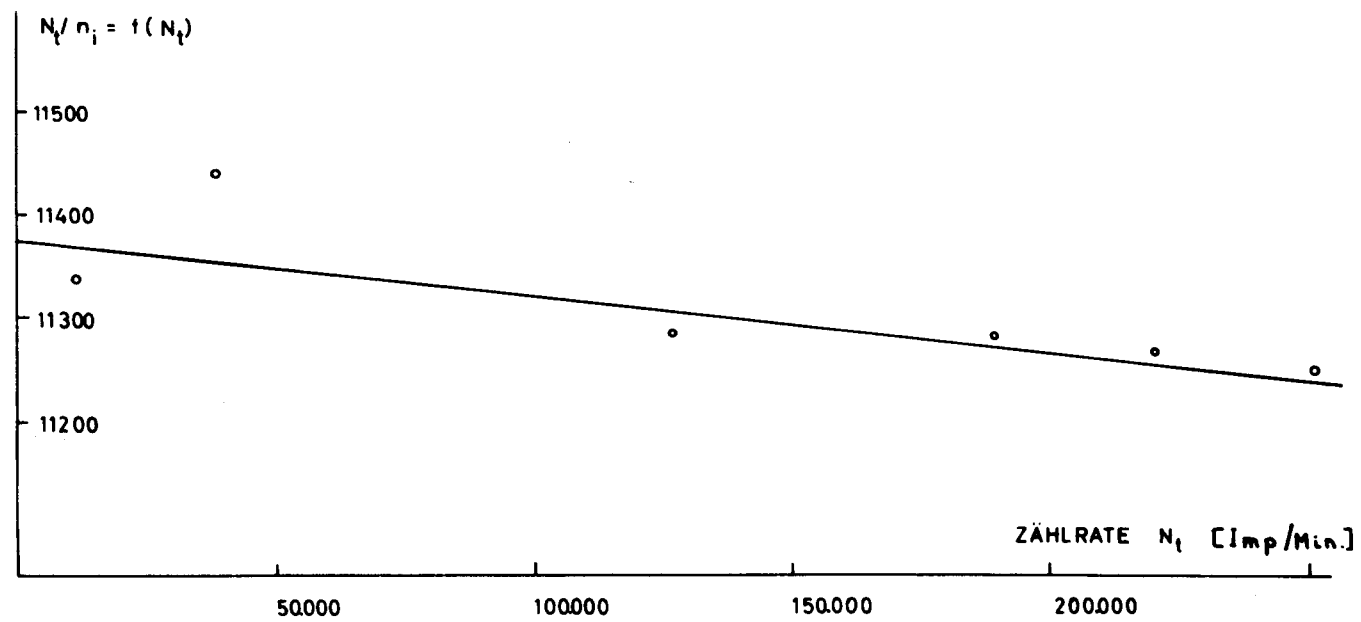


Abb. 12: Diagramm  $N_t/n_i = f(N_t)$  zur Bestimmung der Gesamt-Totzeit der Flüssig-  
 ===== szintillations-Zählapparatur



## Anhang 1

=====

## Reinigung der U-233 Proben (zu Abschnitt III.1.d.)

=====

Es wurden 2 gereinigte U-233 Lösungen unabhängig von einander hergestellt. Wegen der hohen Aktivität des Materials wurden alle Arbeitsgänge in einer Handschuhbox durchgeführt.

In der verwendeten U-233 Lösung betrug die Urankonzentration etwa 0,07 g U/ml in 65 %  $\text{HNO}_3$ . Von dieser Lösung wurden etwa 300  $\mu\text{l}$  in ein Quarzgefäß mit 10 ml Fassungsvermögen einpipetiert und zur Trockne eingedampft. Um eine Korrosion der Box durch die aggressiven Säuredämpfe zu vermeiden, wurde die in Abbildung 6 gezeigte Abdampfvorrichtung benutzt. Zum Rückstand wurden einige ml konzentrierter Salzsäure zugesetzt, die zur vollständigen Auflösung des Rückstands mit destilliertem Wasser verdünnt wurde. Um das Nitrat vollständig zu entfernen, wurde insgesamt 3 mal abgeraucht und mit Salzsäure aufgenommen.

Der nach diesem Arbeitsgang verbleibende Rückstand wurde in einigen ml 0,5 n HCl aufgenommen, in ein Zentrifugenglas vollständig überführt und mit 0,5 n HCl bis auf ein Volumen von 10 ml verdünnt. Nach Zugabe von 5 ml 0,1 m TOPO in Cyclohexan wurde das Zentrifugenglas verschlossen, 10 min. geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Nach Entfernung der wässrigen Phase mit Hilfe einer Glaspipette folgte zum Auswaschen der Verunreinigungen aus der organischen Phase eine dreimalige Wäsche mit je 10 ml reiner 0,5 n HCl.

Zur Rückextraktion wurde die TOPO-Phase gleichmäßig in 4 Zentrifugengläser verteilt, jede der Lösungen auf das Zehnfache verdünnt und nach Zugabe von je 6 ml  $10^{-3}$  n HCl 20 min. geschüttelt. Die salzsaure U-Lösung wurde von der organischen Phase abgetrennt und auf ihre radiochemische Reinheit untersucht.

## Anhang 2

=====

Berechnung der theoretischen Trennwirkung einer Extraktions-  
=====

reinigung (zu Abschnitt III.1.d.)

=====

1.) Extraktion aus einer wäßrigen in eine organische Phase und  
anschließende mehrfache Wäsche der organischen Phase

$m_o$  = Gewicht an gelöstem Stoff in der organischen Phase

$m_w$  = Gewicht an gelöstem Stoff in der wäßrigen Phase

$c_o$  = Konzentration in der organischen Phase

$c_w$  = Konzentration in der wäßrigen Phase

$v_o$  = Volumen der organischen Phase

$v_w$  = Volumen der wäßrigen Phase

$m_{ges}$  = Gesamtmenge des gelösten Stoffes bei Beginn der  
Reinigungsoperation

$D$  = Verteilungskoeffizient

$$\frac{c_o}{c_w} = D \quad \frac{m_o}{m_w} = \frac{c_o}{c_w} \cdot \frac{v_o}{v_w} = D \frac{v_o}{v_w}$$

$$m_{ges} = m_o + m_w = m_o + m_o \frac{1}{D} \cdot \frac{v_w}{v_o} = m_o \left( 1 + \frac{1}{D} \frac{v_w}{v_o} \right)$$

$$\frac{m_o}{m_{ges}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{D} \frac{v_w}{v_o}} \quad (7a)$$

Ob  $m_{ges}$  zu Beginn der Operation in der wäßrigen oder in der organischen Phase vorlag, ist für die Ableitung von Gleichung (7a) gleichgültig. Gleichung (7a) gilt daher sinngemäß sowohl für den Vorgang der Extraktion des Stoffes aus der wäßrigen in die organische Phase wie für anschließende Wasch-Extraktionen. Wenn die aufeinanderfolgenden Extraktionsschritte mit Laufzahlen 1 bis n gekennzeichnet,  $D$  sowie  $v_w/v_o$  konstant gehalten werden und die gesamte organische Phase jeweils für den nächsten Wasch-Extraktionsschritt als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, gilt:

$$\frac{m_{o_1}}{m_{ges}} = \frac{m_{o_2}}{m_{o_1}} = \frac{m_{o_3}}{m_{o_2}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{D} \frac{v_w}{v_o}} \quad (7b)$$

aus (7b) ergibt sich

$$\frac{m_{o_n}}{m_{ges}} = \frac{m_{o_1}}{m_{ges}} \cdot \frac{m_{o_2}}{m_{o_1}} \cdots \frac{m_{o_n}}{m_{o_{n-1}}} = \frac{1}{\left[1 + \frac{1}{D} \frac{v_w}{v_o}\right]^n} \quad (8)$$

Die folgende Tabelle gibt Werte für den Dekontaminationsfaktor  $m_{o_n}/m_{ges}$  für  $v_w/v_o = 2$  und  $n = 1; 2; 3; 4$  in Abhängigkeit von  $D$

$D$	$m_{o_1}/m_{ges}$	$m_{o_2}/m_{ges}$	$m_{o_3}/m_{ges}$	$m_{o_4}/m_{ges}$
200	0,99	0,98	0,97	0,96
100	0,98	0,96	0,94	0,92
50	0,96	0,92	0,89	0,85
10	0,83	0,70	0,58	0,49
5	0,71	0,51	0,36	0,26
1	0,33	0,11	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
0,5	0,25	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
0,1	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$
$10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$6,3 \cdot 10^{-14}$

## 2.) Rückextraktion

Für die Rückextraktion werden auf experimentellem Wege entsprechend geänderte Werte für  $D$  und das Volumenverhältnis benutzt, die mit  $D_R$  und  $(v_o/v_w)_R$  bezeichnet sind. Ausgangsmaterial der Rückextraktion ist die organische Phase der letzten Waschextraktion (Laufzahl  $n$ ).

Ausgangsmenge des zurückzuextrahierenden Materials =  $m_{o_n}$

Alle die Rückextraktion betreffenden Formelzeichen sind mit dem Index  $R$  versehen.

$$\frac{c_{O_R}}{c_{w_R}} = D_R \quad \frac{m_{O_R}}{m_{w_R}} = \frac{c_{O_R}}{c_{w_R}} \cdot \left(\frac{v_O}{v_w}\right)_R = D_R \left(\frac{v_O}{v_w}\right)_R$$

$$m_{w_R} = m_{O_n} - m_{O_R} = m_{O_n} - m_{w_R} \cdot D_R \left(\frac{v_O}{v_w}\right)_R$$

$$\frac{m_{w_R}}{m_{O_n}} = \frac{1}{1 + D_R \left(\frac{v_O}{v_w}\right)_R} \quad (9)$$

Für  $(v_O/v_w)_R = 1/5$  gilt:

$D_R$	1	0,5	0,1
$\frac{m_{w_R}}{m_{O_n}}$	0,83	0,91	0,98

### Anhang 3

=====

#### Experimentelle Verifizierung des analytischen Faktors zur Berechnung des Gewichtsanteils von Uran in $U_3O_8$ (zu Abschnitt III.2.)

=====

Da die Zusammensetzung der beim Glühen von Urannitrat entstehenden Uranoxide von der Glühtemperatur und in gewissem Umfang auch von der Glühzeit abhängig ist [15; 16; 17] wurde der analytische Faktor zur Berechnung des Gewichtsanteils an Uran in dem unter den hier angewendeten Herstellungsbedingungen entstehenden Uranoxid experimentell überprüft. Für diese Voruntersuchung wurde aus genau gewogenen Proben an reinem Uranmetall das Urannitrat hergestellt und unter Bedingungen zum Oxid verglüht, unter denen laut Literaturangaben [16; 17]  $U_3O_8$  entsteht. Das Gewichtsverhältnis Uran-Metall-Einwaage zu Uran-Oxid-Auswaage ist der analytische Faktor f.

Als Ausgangsmaterial dienten "nuklearreine" Uran-Metallspäne (Lieferant: Firma E. Merck, Darmstadt) mit einem Gehalt von maximal 0,05 % an Verunreinigungen laut Typanalyse. Hauptanteil der Verunreinigungen sind 0,015 % Kohlenstoff. Durch die Verbrennung des Kohlenstoffs entsteht ein Fehler im analytischen Faktor von + 0,015 %. Dieser Fehler wird vermindert durch die Entstehung nicht flüchtiger Oxide mit höherem Sauerstoffgewichtsanteil als beim  $U_3O_8$ , die sich aus den restlichen Verunreinigungen bilden. Das Ausgangsmaterial ist praktisch reines U-238, der Gehalt an leichten Uranisotopen ist verglichen mit der Isotopenzusammensetzung des "natürlichen" Uran abgereichert.

Vorbehandlung der Uranspäne: Bevor das metallische Uran eingewogen werden konnte, mußte das Oxid auf der Oberfläche mit Salpetersäure entfernt werden. Dazu wurden die Uranspäne zunächst mit Äther behandelt, um die Metalloberfläche zu entfetten. Anschließend wurde das an der Oberfläche haftende Uranoxid mit 10 molarer Salpetersäure weggebeizt und das blanke Metall nach Waschen mit stark verdünnter Salpetersäure und Wasser im Vakuum getrocknet. Weitere Maßnahmen waren nicht erforderlich, da die Oxidation der Oberfläche bei Zimmertemperatur nur sehr langsam

vor sich geht. Dies wurde gravimetrisch kontrolliert, indem das blanke Metall innerhalb von 30 min in kurzen zeitlichen Abständen gewogen wurde: Die Streubreite in den Meßergebnissen betrug weniger als  $5 \cdot 10^{-3} \%$ ; aus den Ergebnissen läßt sich keine Gewichtszunahme des blanken Uran-Metalls während der Meßzeit feststellen. Selbst bei Erwärmen des blanken Metalls bis zum Erscheinen der Anlauffarben war die Gewichtszunahme zu vernachlässigen.

Gravimetrische Bestimmung: Von den oberflächengereinigten Metallspänen wurden jeweils 0,2 bis 0,5 g in einen Platintiegel eingewogen und anschließend in einer kleinen Menge konzentrierter, quarzdestillierter Salpetersäure unter vorsichtiger Erwärmung mittels einer IR-Lampe aufgelöst. Ein Verspritzen war nicht zu befürchten, da die Reaktion bei mäßiger Erwärmung genügend langsam vonstatten ging. Nach Auflösung des Metalls wurde die Lösung unter stärkerem Erwärmen eingedampft, wobei eine der Abbildung 6 entsprechende Vorrichtung Substanzverluste beim Eindampfen der Lösung und beim Trocknen des Rückstands mit Sicherheit ausschloß. Das trockene Uran-Nitrat wurde anschließend im Tiegelofen innerhalb von etwa 30 min schrittweise bis auf rund  $850^{\circ}\text{C}$  erhitzt und das entstandene Oxid bei dieser Temperatur 20 min geglüht. Die Gewichtskonstanz des Oxids wurde unter Wiederholung des Glühvorgangs geprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammen gestellt.

Uranmetall Einwaage g	Uranoxid Auswaage g	analytischer Faktor = f
0,25169	0,29675	0,84816
0,23948	0,28235	0,84816
0,35375	0,41715	0,84801
0,45800	0,54000	0,84815
0,52700	0,62165	0,84774

Aus diesen Messungen ergibt sich ein Mittelwert von  
 $f = 0,84804 (\pm 0,05 \%)$



Der aus den Atomgewichten berechnete Wert des analytischen Faktors  $f$  beträgt 0,8480, wenn die stöchiometrische Zusammensetzung  $U_3O_8$  zugrunde gelegt wird. Mit dem beschriebenen Verfahren entsteht also ein Uranoxid, das mit einer für die hier durchzuführende Messung ausreichenden Genauigkeit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $U_3O_8$  entspricht.

Bei der Herstellung des  $(U-233)_3O_8$  muß darauf geachtet werden, daß die im Vergleich mit den oben beschriebenen Versuchen wesentlich geringere Materialmenge auf eine möglichst kleine Oberfläche im Platintiegel konzentriert wird, damit ein Oxid mit einer dem Produkt der Vorversuche vergleichbaren Korngröße entsteht. Diese Vorsichtsmaßnahme ist wünschenswert, weil bei sehr niedriger Korngröße eine Abweichung von der normalen Stöchiometrie des Oxids auftreten könnte.